

Komplexe von Bis(diphenylphosphino)amin,
N,N-Bis(diphenylphosphino)-methylamin,
-phenylamin, -4-methylbenzolamin und
4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]heptan
mit VIIIb-Metallen

von
Leo Mader
aus
Nordendorf



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546216_0043

Komplexe von Bis(diphenylphosphino)amin,
N,N-Bis(diphenylphosphino)-methylamin,
-phenylamin, -4-methylbenzolamin und
4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]heptan
mit VIIIb-Metallen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Leo Mader

aus

Nordendorf

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14. September 1981

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatte:r: Professor Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatte:r: Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde im
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Prof. Dr. J. Ellermann danke ich für zahlreiche
Anregungen und Ratschläge sowie für die großzügige För-
derung meiner Arbeit.

Den Herren Professoren Dr. K. Geibel und Dr. F. Dickert,
sowie Herrn Dr. M. Moll, Dr. P. Merbach und Dipl. Chem.
M. Lietz gilt mein Dank für die Aufnahme und Diskussion
der verschiedenen Spektren.

Herrn Prof. em. Dr., Dr. h.c. H. Behrens danke ich für
das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	1
I. KAPITEL	1
<u>Über Iridium(I)- und Platin(II)-Komplexe des Bis-(diphenylphosphino)amins und die oxidative Addition kleiner Moleküle an Bis[bis(diphenylphosphino)-amin-P,P'] iridium(I)-chlorid</u>	
1. Einleitung	1
2. Präparative Ergebnisse	2
2.1 Die Darstellung von $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{X}$ (X = Cl, BPh_4 ; Ph = C_6H_5)	2
2.2 Die Darstellung von $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NE}\}_2]\text{X}$ (E = H, D; X = Cl, PF_6 ; Ph = C_6H_5)	2
2.3 Oxidative Additionsreaktionen von Sauerstoff, Kohlenstoffdisulfid, Iod und Dirhodan an $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (Ph = C_6H_5)	4
2.4 Die Darstellung von $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}_2$ (Ph = C_6H_5)	4
3. Leitfähigkeiten	5
4. Spektroskopische Untersuchungen	6
4.1 Schwingungsspektren	6
4.2 ^{31}P -Kernresonanzspektren	22

Neue Iridium-Komplexe mit N,N-Bis(diphenylphos-
phino)-methylamin, -phenylamin und -4-methylbenzol-
amin

1.	Einleitung	28
2.	Die Liganden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}$ und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)	29
2.1	Präparative Ergebnisse	29
2.1.1	Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}$ und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)	29
2.2	Spektroskopische Untersuchungen	30
2.2.1	Massenspektren	30
2.2.2	Schwingungsspektren	32
2.2.3	^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kernresonanzspektren	40
3.	Iridium(I)-Komplexe mit den Liganden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)	42
3.1	Präparative Ergebnisse	42
3.1.1	Darstellung von $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot \text{THF}$, $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$, $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5\}_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5\}_2]\text{Cl} \cdot \text{THF}$, $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_3$, sowie von $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5\}_2]\text{BPh}_4$ und $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{BPh}_4$	42

3.1.2	Darstellung von $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_4$, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$, sowie von $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5\}_2]\text{BPh}_4$ und $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{BPh}_4$	44
3.2	Leitfähigkeiten	46
3.3	Spektroskopische Untersuchungen	48
3.3.1	Schwingungsspektren	48
3.3.2	^{31}P -Kernresonanzspektren	60
3.3.3	^1H -Kernresonanzspektren	66

III. KAPITEL 71

Hydridoiridium(III)-Komplexe des N,N-Bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin

1.	Einleitung	71
2.	Präparative Ergebnisse	71
2.1	Darstellung von $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, BPh_4), $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl} \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$, BPh_4) und $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{BPh}_4$	71
3.	Leitfähigkeiten	73
4.	Spektroskopische Untersuchungen	74
4.1	Schwingungsspektren	74
4.2	^{31}P -Kernresonanzspektren	81
4.3	^1H -NMR-Spektren	84

Reaktionen des 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo-
[2.2.1.0^{2.6}]-heptan mit VIIIb-Metall-Derivaten

1. Einleitung	87
2. Präparative Ergebnisse	88
2.1 Die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ mit $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (M = Ru, Os), $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	88
2.2 Die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ mit $\text{Ir}(\text{CO})_2^-$ (p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$)Cl und $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$	91
2.3 Die Darstellung der dimeren Komplexe $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2$ und $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$	93
3. Spektroskopische Untersuchungen	94

EXPERIMENTELLER TEIL

115

1. Allgemeine Vorbemerkungen	115
2. Bemerkungen zu den Messungen	116
3. Darstellung der Ausgangsverbindungen	117
4. Beschreibung der Versuche	117
4.1 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']- iridium(I)-chlorid, $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (Ph = C_6H_5), (<u>2a</u>)	117
4.2 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']iridi- um(I)-tetraphenylborat, $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]-$ BPh_4 (Ph = C_6H_5), (<u>2b</u>)	118

- 4.3 Carbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)amin- 119
P,P']iridium(I)-chlorid, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (3a)
- 4.4 Carbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)amin- 120
P,P']iridium(I)-hexafluorophosphat, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{PF}_6$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (3b)
- 4.5 Carbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)-N-deu- 121
teroamin-P,P']iridium(I)-chlorid, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{ND}\}_2]\text{Cl}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (4)
- 4.6 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di- 121
sauerstoff-iridium(III)-chlorid, $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (5)
- 4.7 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']- η^2 - 122
kohlenstoffdisulfid-iridium(III)-chlorid,
 $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (6)
- 4.8 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-diiodo- 123
iridium(III)-chlorid, $[\text{Ir}(\text{I})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (7)
- 4.9 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di- 123
thiocyanato-iridium(III)-chlorid, $[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (8)
- 4.10 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-pla- 124
tin(II)-dichlorid, $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}_2$
($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (9)
- 4.11 N,N-Bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzol- 125
amin, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (10c)
- 4.12 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin- 126
P,P']iridium(I)-chlorid -Benzol (1/1), $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (11a)

- 4.13 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin- 126
P,P']iridium(I)-chlorid-Tetrahydrofuran (1/1),
[Ir {(Ph₂P)₂NCH₃}₂]Cl • C₄H₈O (Ph = C₆H₅), (11a')
- 4.14 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin- 127
P,P']iridium(I)-chlorid-Methanol (1/3),
[Ir {(Ph₂P)₂NCH₃}₂]Cl • 3 CH₃OH (Ph = C₆H₅), (11a'')
- 4.15 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin- 127
P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol (1/1),
[Ir {(Ph₂P)₂NPh}₂]Cl • C₆H₆ (Ph = C₆H₅), (11b)
- 4.16 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin- 128
P,P']iridium(I)-chlorid-Tetrahydrofuran (1/1),
[Ir {(Ph₂P)₂NPh}₂]Cl • C₄H₈O (Ph = C₆H₅), (11b')
- 4.17 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methyl- 128
benzolamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol
(1/3), [Ir {(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]Cl • 3 C₆H₆
(Ph = C₆H₅), (11c)
- 4.18 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin- 129
P,P']iridium(I)-tetraphenylborat,
[Ir {(Ph₂P)₂NCH₃}₂]BPh₄ (Ph = C₆H₅), (12a)
- 4.19 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin- 130
P,P']iridium(I)-tetraphenylborat,
[Ir {(Ph₂P)₂NPh}₂]BPh₄ (Ph = C₆H₅), (12b)
- 4.20 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methyl- 131
benzolamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat,
[Ir {(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]BPh₄ (Ph = C₆H₅), (12c)
- 4.21 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)- 131
methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid, [Ir(CO)-
{(Ph₂P)₂NCH₃}₂]Cl (Ph = C₆H₅), (12a)

- 4.22 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)me- 132
thylamin-P,P'] iridium(I)-chlorid-Methanol
(1/4), $[\text{Ir}(\text{CO}) \{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2] \text{Cl} \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$
(Ph = C_6H_5), (13a')
- 4.23 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)phe- 132
nylamin-P,P'] iridium(I)-chlorid-Methanol
(1/3), $[\text{Ir}(\text{CO}) \{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2] \text{Cl} \cdot 3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (Ph =
 C_6H_5), (13b)
- 4.24 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)-4- 133
methylbenzolamin-P,P'] iridium(I)-chlorid-
Benzol (1/2), $[\text{Ir}(\text{CO}) \{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2] \text{Cl} \cdot$
 $2 \text{ C}_6\text{H}_6$ (Ph = C_6H_5), (13c)
- 4.25 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)me- 134
thylamin-P,P'] iridium(I)-tetraphenylborat,
 $[\text{Ir}(\text{CO}) \{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2] \text{BPh}_4$ (Ph = C_6H_5), (14a)
- 4.26 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)phe- 134
nylamin-P,P'] iridium(I)-tetraphenylborat,
 $[\text{Ir}(\text{CO}) \{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2] \text{BPh}_4$ (Ph = C_6H_5), (14b)
- 4.27 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)-4- 135
methylbenzolamin-P,P'] iridium(I)-tetraphe-
nylborat, $[\text{Ir}(\text{CO}) \{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2] \text{BPh}_4$
(Ph = C_6H_5), (14c)
- 4.28 cis-Dihydrido-bis [N,N-bis(diphenylphosphi- 135
no)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-
chlorid-Dichlormethan (1/1), cis- $[\text{Ir}(\text{H})_2-$
 $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2] \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Ph = C_6H_5),
(15a)

4.29	cis-Dihydrido-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-tetraphenylborat, cis- $[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{BPh}_4$ (Ph = C_6H_5), (<u>15b</u>)	136
4.30	trans-Dihydrido-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-chlorid-Dichlormethan (2/1), trans- $[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (Ph = C_6H_5), (<u>16a</u>)	137
4.31	trans-Dihydrido-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-tetraphenylborat, trans- $[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{BPh}_4$ (Ph = C_6H_5), (<u>16b</u>)	138
4.32	Hydrido-chloro-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-tetraphenylborat, $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{BPh}_4$ (Ph = C_6H_5), (<u>17b</u>)	138
4.33	$[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (<u>19</u>)	139
4.34	$\text{Os}_6(\text{CO})_{24}\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (<u>20</u>)	139
4.35	$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (<u>21</u>)	140
4.36	$[\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{THF})\text{Cl}\}_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_2]$ (<u>22</u>)	140
4.37	$[\{\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}\}_9\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_7]$ (<u>23</u>)	141
4.38	$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (<u>24a</u>)	142
4.39	$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (<u>24b</u>)	142
4.40	$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (<u>25</u>)	143
	Literaturverzeichnis	144
	ZUSAMMENFASSUNG	154

ALLGEMEINER TEIL

I. KAPITEL

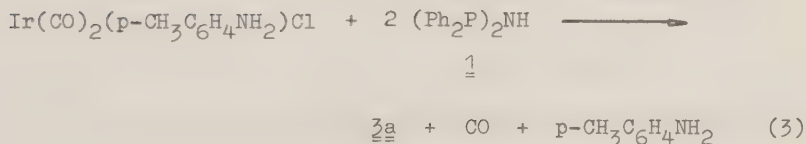
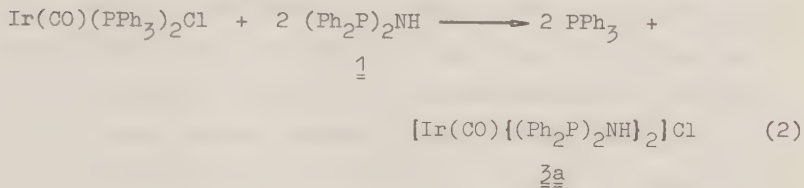
Über Iridium(I)- und Platin(II)-Komplexe des Bis(diphenylphosphino)amins und die oxidative Addition kleiner Moleküle an Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-iridium(I)-chlorid

1. Einleitung

Bis vor kurzem waren Übergangsmetallkomplexe mit Bis-(phosphino)aminen nur vereinzelt bekannt geworden [1 - 8], in neuerer Zeit fanden derartige Liganden sowohl aus sterischen [9 - 16], als auch aus elektronischen Aspekten [13, 17] in zunehmendem Maße Eingang in die Komplexchemie. Bis(diphenylphosphino)amin, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) (1), das auf verschiedenen Wegen zugänglich ist [8, 18, 19], ist als Komplexligand bisher nur wenig untersucht worden. 1 kann als 1.3-difunktioneller P-Ligand chelatisierend [8, 14] und metallverbrückend [9, 13, 14] wirken. Weiterhin ist der Wasserstoff zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt [13, 14], und durch Metalle [20, 21], wie z.B. Lithium [13, 16] ersetzbar.

Iridium- und Platin-Komplexe mit Bis(diphenylphosphino)amin (1) sind bisher nicht bekannt geworden. Daher war es von Interesse, das komplexchemische Verhalten von 1 gegenüber $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$, $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$,

$\text{NH}_2\}_2\text{Cl}$ (3a). Dieser Komplex ist auch, ausgehend von $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) bzw. $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$, in Benzol entsprechend den Gleichungen (2) und (3) darstellbar.



Durch Umsetzung mit NH_4PF_6 läßt sich in 3a das Cl^- gegen PF_6^- austauschen und man erhält $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{PF}_6$ (3b). 3a, b sind thermisch äußerst stabil und spalten beim Erhitzen auf ca. 120°C im Vakuum (ca. 10^{-3} bar) kein CO ab.

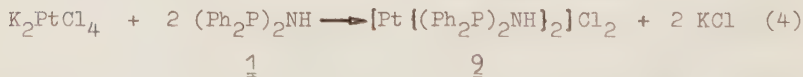
Um in den später zu besprechenden Schwingungsspektren die Absorptionen der NH-Gruppe eindeutig zuordnen zu können, war es notwendig, den zu 3a homologen N-Deutero-komplex $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{ND}\}_2]\text{Cl}$ (4) darzustellen. Er ist aus 3a durch mehrmaligen H/D-Austausch mit CH_3OD zugänglich.

2.3 Oxidative Additionsreaktionen von Sauerstoff, Kohlenstoffdisulfid, Iod und Dirhoda an $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2\text{Cl}]$ (Ph = C_6H_5)

Mit Sauerstoff reagiert das orange $\underline{2a}$ in Ethanol unter Entfärbung zu dem oktaedrischen Komplex $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{5}$). Weiterhin konnte durch oxidative Addition von Schwefelkohlenstoff an $\underline{2a}$ der CS_2 -Komplex $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{6}$) erhalten werden. Mit elementarem Iod reagiert $\underline{2a}$ zum gelben cis- $[\text{Ir}(\text{I})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{7}$) und mit dem Pseudohalogen Dirhoda zu trans- $[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{8}$).

2.4 Die Darstellung von $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}_2$ (Ph = C_6H_5)

Setzt man $\underline{1}$ mit K_2PtCl_4 in $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ um, so fällt, unter Eliminierung von wasserlöslichem KCl, das farblose, kristalline $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}_2$ ($\underline{9}$) aus [Gl. (4)].



3. Leitfähigkeiten

Der 1:1-Elektrolytcharakter sämtlicher Iridiumkomplexe wird durch Leitfähigkeitsmessungen in Methanol (Chloride) bzw. Aceton (Tetraphenylborat 2b und Hexafluorophosphat 3b) bewiesen. Auffallend ist, daß die beiden zuletzt genannten Komplexe sich in Aceton als strenge 1:1-Elektrolyte erweisen, während die Chlorid-Komplexe des Iridiums in Methanol Leitfähigkeiten ergeben, die ca. 30% unter diesen Werten liegen (Tab.1). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die für alle Chlorid-Komplexe im festen Zustand schwingungsspektroskopisch eindeutig nachgewiesenen (N-H---Cl---H-N)-Brücken in Lösung teilweise auch noch existieren. Allerdings können diese (N-H---Cl---H-N)-Brücken in Lösung schwingungsspektroskopisch nicht eindeutig belegt werden, da in diesem Bereich auch Absorptionen von (N-H---O)-Brücken (gebildet durch Assoziation der Komplexe mit den Lösungsmitteln CH_3OH und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) auftreten. Dementsprechend werden, wie im folgenden gezeigt, die Komplexe 2 - 8 nur bezüglich der Festkörperschwingungsspektren verglichen. Bei der Deuteroverbindung 4 wurde aus Kostengründen keine Leitfähigkeitsmessung durchgeführt.

Für den Platinkomplex 9 ergab sich der erwartete 1:2-Elektrolytcharakter (Tab. 1).

Tab. 1. Leitfähigkeiten der Verbindungen 2 - 9

Verbindung	Verdünnung v (l mol ⁻¹)	μ (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
<u>2a</u> a)	1051,6	67,73
<u>2b</u> b)	1465,4	83,09
<u>3a</u> a)	1107,1	56,57
<u>3b</u> c)	3107,5	134,10
<u>5</u> a)	5924,2	58,65
<u>6</u> a)	2138,6	60,52
<u>7</u> a)	10989,0	59,78
<u>8</u> a)	2619,9	59,73
<u>9</u> d)	1587,8	210,07

a) in CH₃OH (22 °C); b) in Aceton (20 °C);

c) in Aceton (22 °C); d) in CH₃OH (20 °C).

4. Spektroskopische Untersuchungen

4.1 Schwingungsspektren

Die charakteristischen IR- und Raman-Banden der Iridium(I)-Komplexe 2a, b sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 2, die der Carbonyl-Verbindungen 3a, b und 4 in Tab. 3, die des Sauerstoff-Komplexes 5 und des CS₂-Komplexes 6 in Tab. 4 und die der Iod- und Dirhodan-Komplexe 7 und 8 sowie des Platin-Komplexes 9 in Tab. 5

Tab. 2. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Iridium(I)-Komplexe $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: $\underline{\underline{2a}}$, $\text{X} = \text{BPh}_4$: $\underline{\underline{2b}}$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zuordnung	<u>2a</u>	<u>2b</u>	Raman ^{c)}
	IR ^{a)} FIR ^{b)}	IR ^{a)}	
$\nu(\text{NH})$	2860 m-st, br	3270 m-st, sf	
$2 \times \delta(\text{NH})$	2515 s-m		
$\delta(\text{NH})$	1275 m-st	1211 m-st	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	871 m	842 m	842 s
$\gamma(\text{NH})$	830 st	809 m	807 s, br
$\nu(\text{IrP})?$	150 st		

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf

a) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

b) Polyethylenpresslinge; unterhalb 400 cm^{-1} .

c) reine Festschubstanz.

Tab. 3. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Iridium(I)-Komplexe $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}: \bar{3}\text{a}, \text{X} = \text{PF}_6: \bar{3}\text{b}$) und $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{ND}\}_2]\text{Cl}$ ($\bar{4}$) ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zuordnung	$\bar{3}\text{a}$		$\bar{3}\text{b}$		$\bar{4}$	
	IR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR ^{a)}	
$\nu(\text{NH})$	2950 m, br	2958 s-m	3340 m, sf	3335 s		2210 m, br
$\nu(\text{ND})$						
2 x $\delta(\text{NH})$	2535 s-m	2546 s-m				2050 s-m
2 x $\delta(\text{ND})$						1945 sst
$\nu(\text{CO})$	1935 sst ^{c)}	1942 m	1937 sst ^{d)}	1931 m-st		
$\delta(\text{NH})$	1270 m-st	1275 s	1235 m-st	1237 s		1039 st
$\delta(\text{ND})$						860 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	880 m		860 st	854 s		
$\nu(\text{PF}_6) \text{F}_{1\text{u}}$			843 st	844 ss		
$\gamma(\text{NH})$	830 st		827 st	828 s		
$\gamma(\text{ND})$						713 s-m

Fortsetzung der Tab. 3 nächste Seite

Tab. 3. Fortsetzung

Zuordnung	$\bar{\nu}_a$	$\bar{\nu}_b$	$\bar{\nu}_c$
	IR ^{a)}	IR ^{a)}	IR ^{a)}
$\delta(\text{PF}_6) \text{ F}_{1u}$		562 m	inaktiv
$\delta(\text{IrCO})$	564 m	562 m	563 m-st
$\nu(\text{IrC})$	498 m		502 m-st
$\nu(\text{IrP})?$	212 s		219 s-m
	180 s-m		174 m
	162 s-m		164 Sch
$\delta(\text{ClrP})$			98 s-m
			74 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

b) reine Festsubstanz.

c) $\nu(\text{CO})$ (Butanol-1): 1960 cm^{-1} (m).

d) $\nu(\text{CO})$ (Aceton): 1934 cm^{-1} (m).

Tab. 4. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Iridium(III)-Komplexe $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (5) und $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (6) ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zuordnung	<u>5</u>		<u>6</u>	
	IR ^{a)}	Raman ^{b)}	IR ^{a)}	Raman ^{b)}
$\nu(\text{NH})$	2830 m-st, br		2855 m, br	
$2 \times \delta(\text{NH})$	2535 m, sf		2540 s-m, sf	
$\delta(\text{NH})$	1290 m-st		1290 m-st	
$\nu(>\text{C}=\text{S})$			1137 st	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	883 m-st	899 s	882 m-st	
$\nu(\text{O}-\text{O})$	865 st	860 s		
$\gamma(\text{NH})$	837 st	841 s	848 st 835 Sch]	
$\nu(\text{C}-\text{S})$			640 m	645 s-m
$\nu(\text{IrO})$	543 m	544 s		
$\delta(\text{Ir}-\underset{\text{I}}{\text{C}}=\text{S})?$			565 s-m	562 m
$\nu(\text{IrC})$				427 m
$\nu(\text{IrS})$				317 s-m
$\delta(\text{IrO}_2)$		313 m-st		
$\delta(\text{Ir} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \text{I} \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix})$				302 m-st
$\nu(\text{IrP})$		164 s-m		162 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

b) reine Festsubstanz.

Tab. 5. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Iridium(III)-Komplexe $[\text{Ir}(\text{I})_2]^{-}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2\text{Cl}(\bar{2})$ und $[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2\text{Cl}(\bar{8})$ und des Platin(II)-Komplexes $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2\text{Cl}_2(\bar{2})$

Zuordnung	$\bar{2}$		$\bar{8}$		$\bar{2}$	
	IR ^{a)}	FIR ^{b)}	Raman ^{c)}	IR ^{a)}	Raman ^{c)}	IR ^{a)}
$\nu(\text{NH})$	2850 m, br			2810 m-st, br		2690 m, br
$2 \times \delta(\text{NH})$	2543 s-m, sf			2530 m, sf		2520 Sch
$\nu(\text{NH})$						2370 m-st, br
$\nu(\text{CN})$					2125 m (A_g)	
$\delta(\text{NH})$	1293 m-st			2095 m (B_u)	2102 s	
$\nu_{as}(\text{NP}_2)$	870 Sch			1293 m		1307 m-st
$\gamma(\text{NH})$	855 st			875 Sch		889 s-m
				858 st		865 st
						800 s-m

Fortsetzung der Tab. 5 nächste Seite

Tab. 5. Fortsetzung

Zuordnung	8		9	
	IR ^{a)} FIR ^{b)}	Raman ^{c)}	IR ^{a)}	Raman ^{c)}
$\nu(\text{IrS})$				
			303 s	
			264 m-st	
$\nu(\text{PtP})$				196 m
$\nu(\text{IrP})$	179 s-m			
		165 s-m		
$\nu(\text{IrI})$	156 s-m	159 s-m		
		146 s-m		

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

b) Polyethylenpresslinge; unterhalb 400 cm^{-1} .

c) reine Festsubstanz.

zusammengestellt. Infolge unzureichender Streuung im Laserlicht konnten von $\underline{2a}$ und $\underline{2b}$ keine zufriedenstellenden Raman-Spektren erhalten werden, so daß auf ihre Wiedergabe teilweise verzichtet wurde.

Die $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{ND})$ -Banden sind bei den Chlorid-Komplexen des Iridium(I und III) ($\underline{2a}$, $\underline{3a}$ und $\underline{4} - \underline{8}$) infolge Ausbildung von Wasserstoff- bzw. Deuterium-Brücken des Typs (N-E---Cl---E-N) (E = H, D) im Vergleich zum freien $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ ($\nu(\text{NH})$: 3227 cm^{-1} [8]) bzw. $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{ND}$ ($\nu(\text{ND})$: 2400 cm^{-1} [16, 20]) allgemein um ca. 400 bzw. ca. 200 Wellenzahlen langwellig verschoben. Beim Pt(II)-Komplex $\underline{9}$ beträgt diese Verschiebung sogar mehr als 550 cm^{-1} . Außerdem beobachtet man in allen Fällen eine deutliche Verbreiterung dieser Banden. Die Halbwertsbreite der $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{ND})$ -Banden beträgt bei den Chlorid-Komplexen mit dem Liganden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ ca. 200 - 300 cm^{-1} und bei $\underline{4}$ mit dem Liganden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{ND}$ ca. 120 cm^{-1} . Dagegen weisen die $\nu(\text{NH})$ -Banden bei dem Tetraphenylborat $\underline{2b}$ und dem Hexafluorophosphat $\underline{3b}$ jeweils scharfe Konturen auf und sind gegenüber $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ um 30 bzw. 100 cm^{-1} kurzwellig verschoben (siehe Abb. 1 - 3). Dieses wiederum zeigt an, daß der nicht komplexierte Ligand $\underline{1}$ im Festzustand auch durch schwache (N-H---N)- oder (N-H---P)-Brücken assoziiert sein muß [16, 20]. Insgesamt folgt aus den Schwingungsspektren der Chlorid-Komplexe, daß die einzelnen Koordinationspolyeder im Festzustand jeweils, wie in Abb. 4 schematisiert, über Wasserstoff- bzw. Deuterium-Chlorid-Brücken assoziiert sein müssen. Lediglich

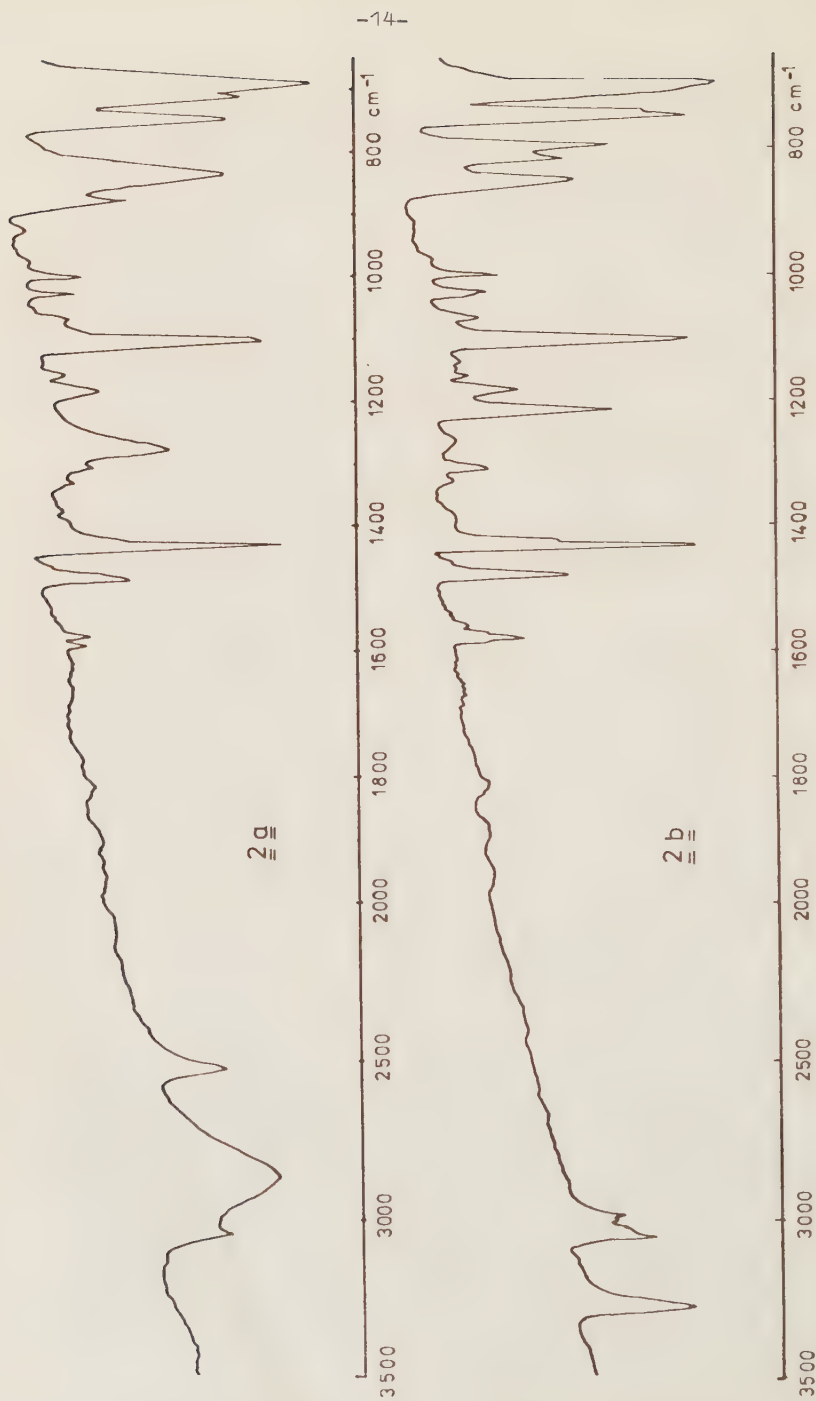


Abb. 1: IR-Spektren der Komplexe $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$: $2a$, $\text{X} = \text{BPh}_4$: $2b$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) (fest i. KBr)

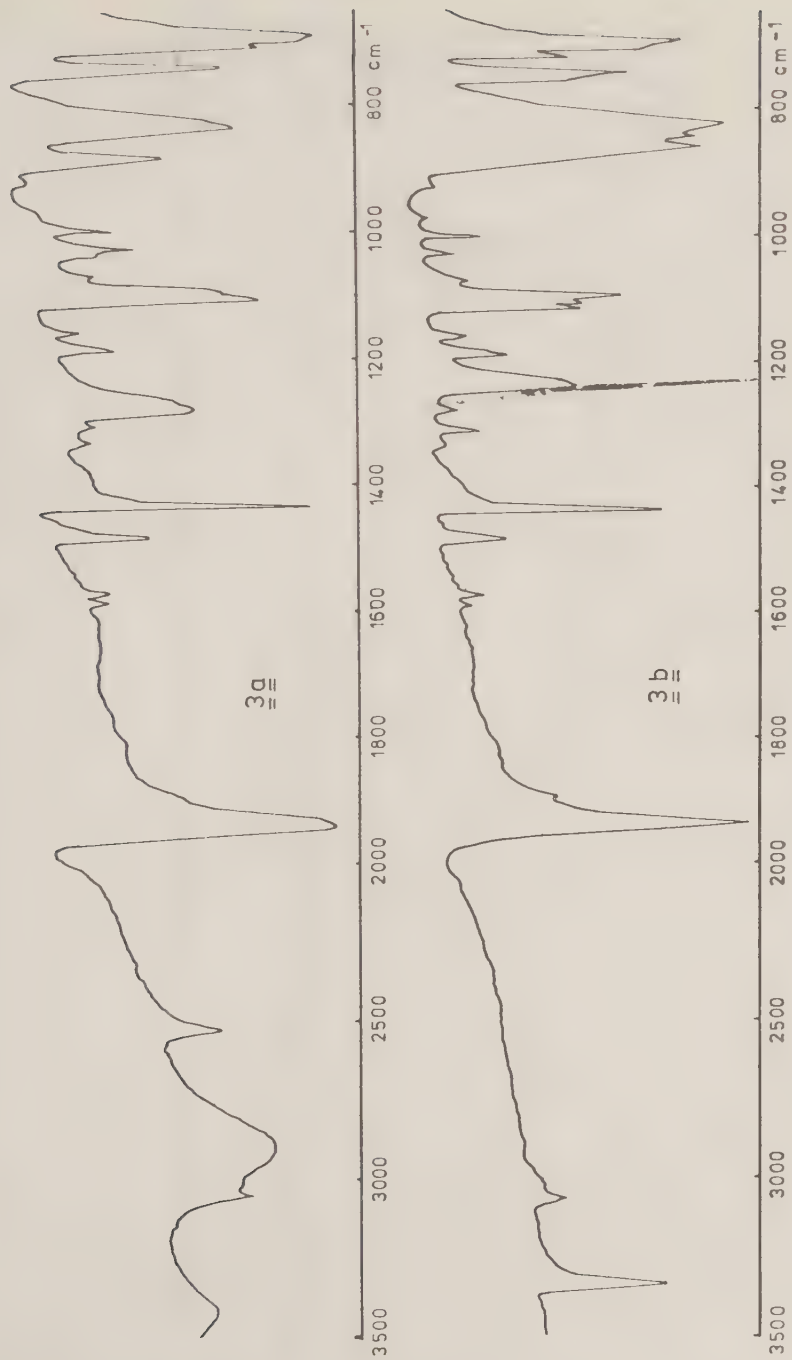


Abb. 2: IR-Spektren der Komplexe $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}: \bar{2}\text{a}, \text{X} = \text{PF}_6: \bar{2}\text{b}, \text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), (KBr)

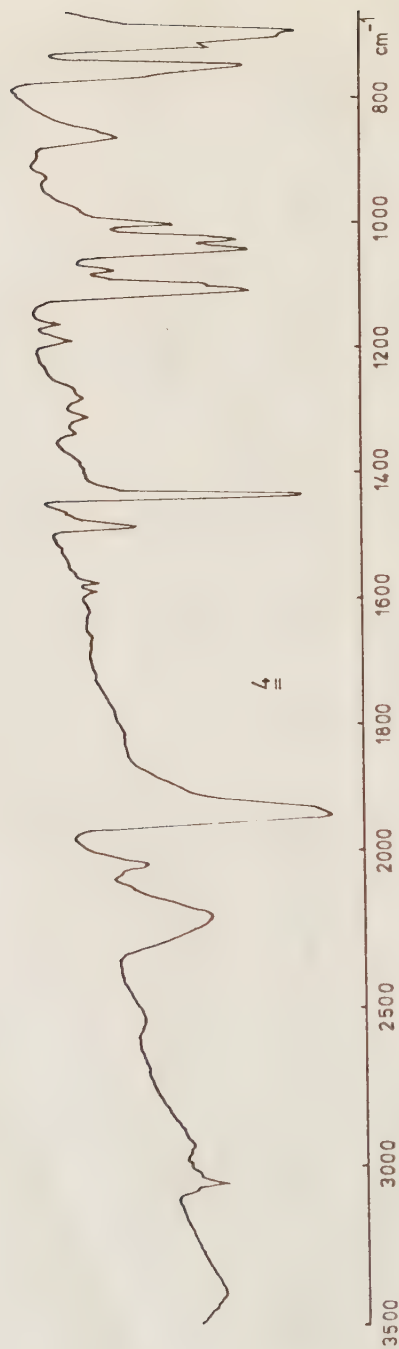
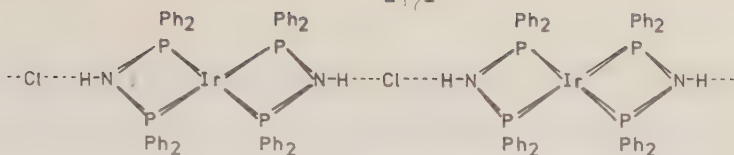
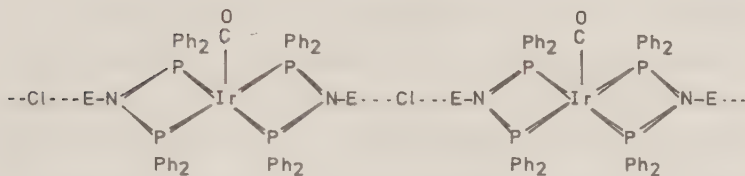


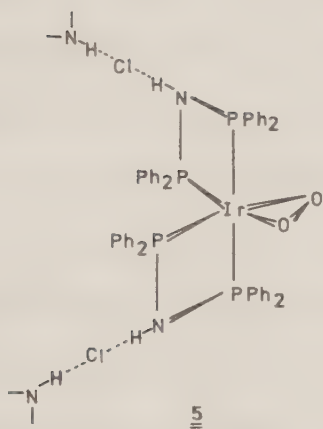
Abb. 3: IR-Spektrum des N-Deuterokomplexes $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{ND}\}_2]\text{Cl}$ (4) (Ph = C_6H_5) (fest in KBr)



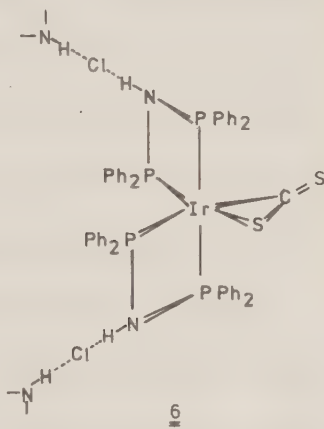
2a



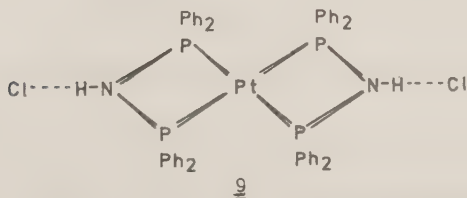
E = H: 3a, E = D: 4



5



6



9

Abb. 4. Strukturvorschläge für die Chlorid-Komplexe 2a,
3a, 4, 5, 6 und 9

bei 9 liegen scheinbar, wie insbesondere aus der langwelligeren Lage der $\nu(\text{NH})$ -Banden folgt, "endständige" $(\text{N-H} \cdots \text{Cl})$ -Brücken vor. Allerdings deutet das Auftreten zweier deutlich getrennter Banden auf unterschiedliche Bindungsfestigkeit dieser $(\text{N-H} \cdots \text{Cl})$ -Brücken hin.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirkt sich augenscheinlich auch auf die Lage der $\delta(\text{NH})$ -Banden aus. Diese werden in den Schwingungsspektren des wasserstoffbrückenfreien Tetraphenylborats 2b und des Hexafluorophosphats 3b bei ca. 1210 bzw. 1235 cm^{-1} , in denen des durch schwache Wasserstoffbrücken assoziierten 1 bei ca. 1250 cm^{-1} [8] und in denen der durch starke H-Brücken verknüpften Chloride 2a, 3a und 5 bis 9 bei ca. $1290 - 1310 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Im Gegensatz zu den $\nu(\text{NH})$ -Banden werden also die $\delta(\text{NH})$ -Banden bei zunehmender Stärke der H-Brücken kurzwellig verschoben [23].

Die Lage der $\gamma(\text{NH})$ -Banden scheint dagegen weniger durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken als vielmehr durch die Art der Koordination des Liganden 1 an die metallischen Zentren beeinflusst zu werden. Während sie im unkomplexierten 1, wie Deuterierungsversuche [16, 20] beweisen, als starke Bande bei 898 cm^{-1} beobachtet wird und deutlich von der $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ bei 795 cm^{-1} (m) getrennt ist, tritt sie in den Spektren aller Chelat-Komplexe um ca. 50 cm^{-1} langwellig verschoben auf und überlagert bzw. überschneidet mit der offensichtlich um etwa den gleichen Betrag kurzwellig verschobenen $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$. In dem PF_6 -Salz 3b und in dem O_2 -Komplex 5, die zusätzliche intensive IR-Absorptionen in diesem Bereich bei ca. $840 [\nu(\text{PF}_6)]$ und ca. 865 cm^{-1}

$\nu(\text{O-O})$ aufweisen, ist eine sichere Zuordnung nicht mehr möglich (siehe Abb. 2 und 5). Deuterierungsversuche weisen allgemein [16] darauf hin (vgl. 4 in Tab. 3), daß die langwelligste Bande in diesem Gebiet zwischen ca. 850 und 820 cm^{-1} der $\gamma(\text{NH})$ -Schwingung zuzuordnen ist. In den Komplexen, in denen $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (1) verbrückend bimetallisch wirkt, wird die $\gamma(\text{NH})$, wie im freien 1, bei ca. 900 cm^{-1} und die $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ bei ca. 800 cm^{-1} beobachtet [9, 16].

Die $\gamma(\text{ND})$ -Banden lassen sich vielfach nur schwer auffinden [16], da sie, ähnlich wie die $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ -Banden, mit (CH)-Deformationsschwingungsabsorptionen der Phenylringe zwischen 750 und 700 cm^{-1} zu liegen kommen.

Die intensitätsstarken Absorptionen in den Schwingungsspektren von 3a, b und 4 zwischen 1930 und 1945 cm^{-1} (Tab. 3) können eindeutig den $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen [24 - 27] zugeordnet werden, wohingegen die Zuordnung der $\nu(\text{IrC})$ -Bande durch das gleichzeitige Auftreten zahlreicher Ligandenabsorptionen im Bereich um 500 cm^{-1} schwierig ist und nur durch die große Intensität in den Raman-Spektren gestützt wird.

Im IR-Spektrum von 5 wird die im Bereich zwischen 800 und 900 cm^{-1} zu erwartende $\nu(\text{O-O})$ -Bande [28, 29] der starken Absorption bei 865 cm^{-1} zugeordnet (Abb. 5). Die Zuordnung der $\nu(\text{IrO})$ -Banden steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [28]. Die Lage der $\nu(\text{O-O})$ - und $\nu(\text{IrO})$ -Banden beweist eine "side-on"-Koordination des O_2 [28], wie dies auch durch Röntgenstrukturanalyse für den homologen Rhodium-Komplex [14] bestätigt wurde. Die dritte für ein IrO_2 -Dreiringsystem zu erwartende Bande,

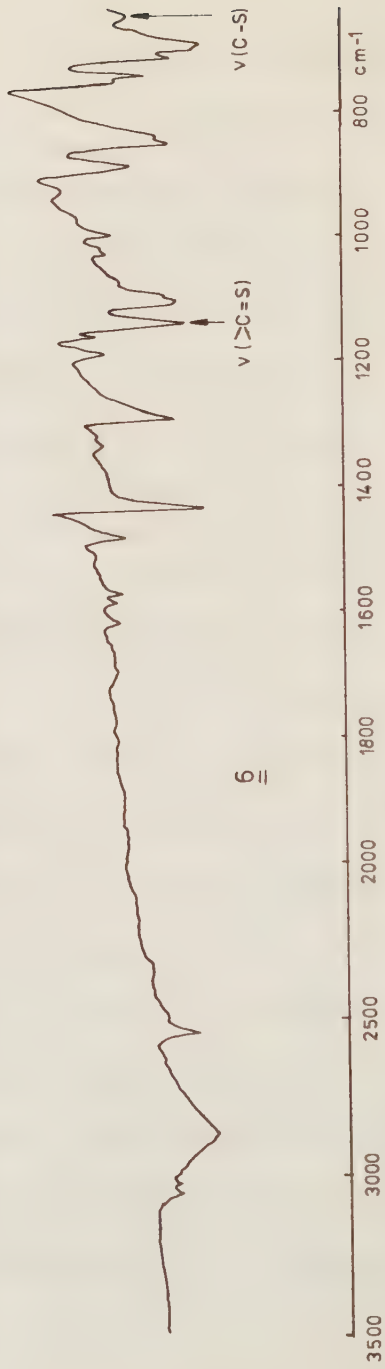
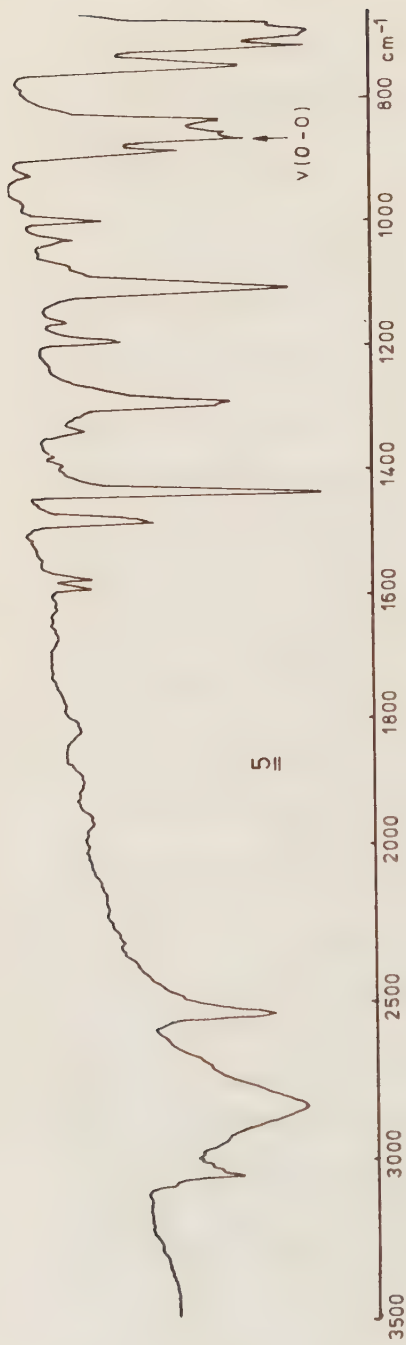


Abb. 5: IR-Spektren von $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (**5**) und $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (**6**) (f. KBr)

die einer Schwingung entspricht, bei der gleichzeitig Abstände und Winkel des Dreirings verzerrt werden, wird nur im Raman-Spektrum von 5 bei 313 cm^{-1} gefunden. Sie ist die intensivste Bande des Raman-Spektrums. Ähnliche Verhältnisse wurden auch für RhO_2 - und Arsen-Dreiringssysteme [16, 30] beobachtet.

Im IR-Spektrum von 6 werden die für die $\eta^2\text{-CS}_2$ -Gruppe charakteristischen Absorptionen [31 - 34] mit starker und mittelstarker Intensität bei 1137 und ca. 640 cm^{-1} beobachtet (Tab. 4; siehe auch Abb. 5). Weiterhin erlaubt das Raman-Spektrum für den in 6 vorliegenden (Ir-C-S)-Dreiring eine Charakterisierung durch die typischen Ringschwingungen, die im Raman-Spektrum zu den intensivsten Banden gehören. Sie können in grober Näherung als $\nu(\text{IrC})$, $\nu(\text{IrS})$ und $\delta(\text{Ir} \angle \text{S})$ bezeichnet werden.

Das Raman-Spektrum von 7 zeigt im Bereich der (Ir-I)-Valenzschwingungen zwei neue, charakteristische Banden mittlerer Intensität bei 159 und 146 cm^{-1} . Das Auftreten von zwei $\nu(\text{Ir-I})$ -Banden deutet auf eine cis-Anordnung der beiden Halogene im oktaedrischen $[\text{Ir(I)}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ hin. In den Festkörper-IR- und Raman-Spektren finden sich keinerlei Hinweise für das Vorliegen von $[\text{Ir(Cl)(I)}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{I}$ [zu erwarten: $\nu(\text{Ir-Cl})$ bei ca. 300 cm^{-1}], d.h. ein Halogenaustausch hat bei der Synthese von 7 anscheinend nicht stattgefunden.

Das IR-Spektrum von $[\text{Ir(SCN)}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (8) zeigt nur eine (CN)-Valenzschwingungsabsorption mit mittlerer Intensität bei 2095 cm^{-1} (B_u), die im Raman-Spektrum lediglich einen schwachen Gegenpart bei 2102 cm^{-1} hat.

Umgekehrt fehlt für die Raman-aktive $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2125 cm^{-1} (A_g) eine entsprechende Absorption im IR-Spektrum völlig. Dies deutet darauf hin, daß für 8 das Alternativverbot gilt. Dementsprechend ist anzunehmen, daß 8 als $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (Punktgruppe C_{2h}) vorliegt. Eine S-Koordination der SCN-Gruppen wird durch eine intensive Raman-Bande bei 264 cm^{-1} [$\nu(\text{IrS})$], sowie eine schwache Linie bei 303 cm^{-1} wahrscheinlich gemacht. Lage, Intensitäten und Halbwertsbreiten [35, 36] der $\nu(\text{CN})$ -Banden erlauben keine eindeutigen Aussagen über S- oder N-Koordination der Thiocyanatgruppen. Die zwischen 900 und 600 cm^{-1} zu erwartenden $\nu(\text{CS})$ -Banden wurden nicht beobachtet. Sie liegen vermutlich unter Ligandenbanden von 1. Jedoch scheint eine Analogie zu dem Komplex $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}_2]\text{-BPh}_4$ [37] zu bestehen, der S-koordinierte Thiocyanatgruppen enthält.

4.2 ^{31}P -Kernresonanzspektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren wurden nur bei Raumtemperatur aufgenommen, da die Verbindungen allgemein nur wenig löslich sind und bei tiefen Temperaturen aus den Lösungen ausfallen. Eine Zusammenstellung der ^{31}P -NMR-Daten von 1 - 3 und 5 - 9 finden sich in Tab. 6. Als externer Standard diente NH_4PF_6 in CD_3OD ; die Verschiebungen wurden auf $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4$ umgerechnet.

Tab. 6. $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten. Chemische Verschiebungen δ (ppm) (bezogen auf $-\text{C}_6\text{H}_5$, negative Werte: Tieffeldverschiebung)

Verbindung	Lösungsmittel	δ (ppm)	Kopplungskonst. (Hz)
$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ ($\bar{1}$)	CDCl_3	-42,2 (s)	
$[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\bar{2}\text{a}$)	CD_3OD	-29,5 (s)	
$[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{BPh}_4$ ($\bar{2}\text{b}$)	CD_2Cl_2	-9,2 (s)	
$[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\bar{3}\text{a}$)	CD_3OD	-0,4 (s)	
$[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{PF}_6$ ($\bar{3}\text{b}$)	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	-1,9 (s)	$^{18}\text{ }^2\text{J}(\text{P},\text{P})$
$[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\bar{5}$)	CD_3OD	+10,0 (t)	$^{18}\text{ }^2\text{J}(\text{P},\text{P})$
		+15,4 (t)	
$[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\bar{5}$)	CD_3OD	0,0 (m)	
		+6,6 (m)	
		+11,1 (m)	
$[\text{Ir}(\text{I})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\bar{7}$)	CD_3OD	a)	
		+10,4 (mc) ^{a)}	
$[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\bar{8}$)	CD_3OD	+13,7 (mc) ^{a)}	
		+51,0 (s)	
$[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}_2$ ($\bar{9}$)	CD_3OD	-18,3 (t)	$^{2060}\text{ }^1\text{J}(^{195}\text{Pt},\text{P})$

a) siehe Text; Abk.: mc = zentriertes Multiplett.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren von $\underline{\underline{2a}}$, $\underline{b}$ zeigen entsprechend einer quadratisch planaren Struktur der Kationen jeweils nur ein scharfes Singulett. Allerdings beobachtet man bei $\underline{\underline{2a}}$, das nur in CD_3OD eine ausreichende Löslichkeit besitzt, nach einer Meßzeit von ca. 17 h zusätzlich vier weitere Signale bei $\delta = -6,9; -2,8; +0,9$ und $+2,5$ ppm (Abb. 6), die möglicherweise mit einer Koordination bzw. oxidativen Addition des Lösungsmittels an $\underline{\underline{2a}}$ in Zusammenhang gebracht werden können. Weit stärker ausgeprägt ist dieser Effekt bei $\underline{\underline{2b}}$, wenn es nicht in CD_2Cl_2 , sondern in Deuteroacetone vermessen wird (Abb. 6). Hier hat sich $\underline{\underline{2b}}$ innerhalb 15 h quantitativ zu einem, oder zwei neuen Produkten mit Signalen bei $\delta = -3,2; +4,8; +7,7$ und $+13,0$ ppm (bezogen auf 85% H_3PO_4) umgesetzt. Wie ein Vergleich mit $\underline{\underline{3a}}$, $\underline{b}$ und $\underline{5} - \underline{8}$ zeigt (Tab. 6), kann aus der Lage der Signale geschlossen werden, daß hierbei fünf- bzw. sechsfach koordinierte Iridiumverbindungen entstehen. Es wären Strukturen vom Typ A oder B (Abb. 7) denkbar. Bemerkenswert erscheint, daß sich die Signale der aus $\underline{\underline{2a}}$ mit CD_3OD bzw. $\underline{\underline{2b}}$ mit $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gebildeten Produkte hinsichtlich Intensität und Linienbreite weitgehend entsprechen.

Die fünffach koordinierten Carbonylkationen von $\underline{\underline{3a}}$, $\underline{b}$ zeigen jeweils ein scharfes Singulett entsprechend 4 magnetisch äquivalenten Phosphoratomen. Als Strukturen kommen daher tetragonal pyramidale oder fluktuierende trigonalbipyramidale Koordinationspolyeder in Frage (Abb. 4).

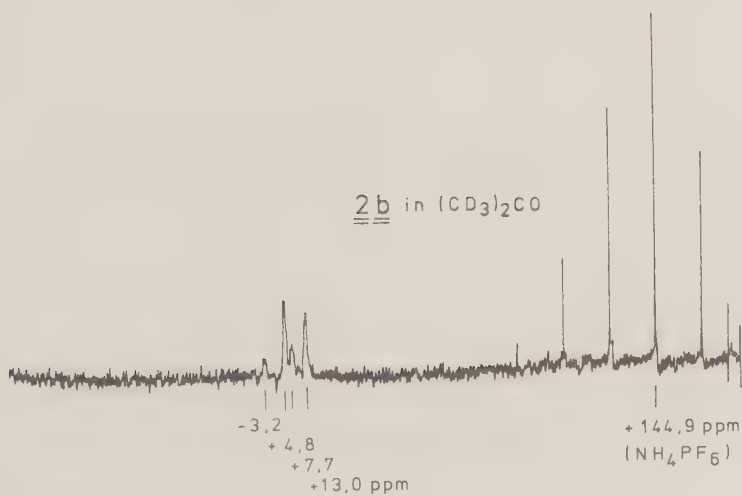
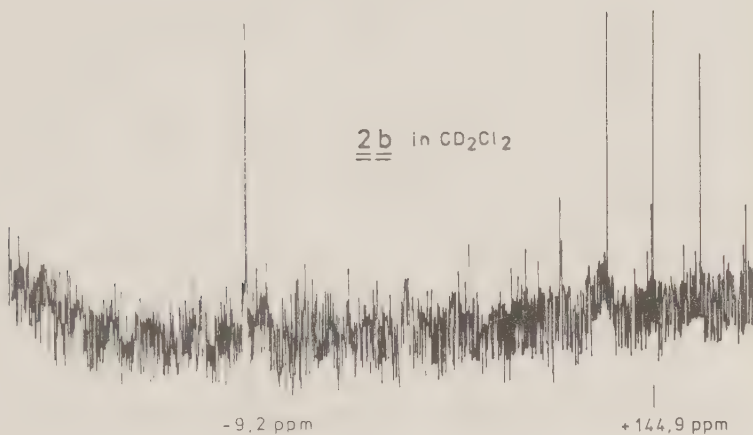
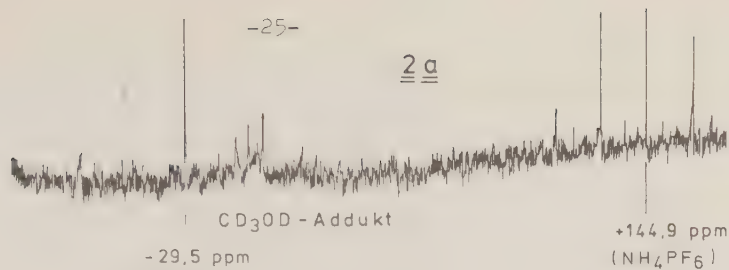


Abb. 6. ³¹P{¹H}-PFT-Spektren der Verbindungen 2a und 2b

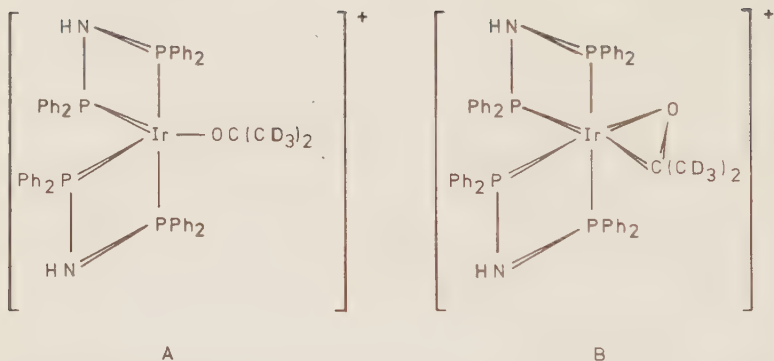


Abb. 7: Strukturvorschläge für das $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Addukt von 2b

Der Sauerstoff-Komplex (5) zeigt in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag 5 in Abb. 4 zwei Triplets nicht äquivalenter Phosphoratome mit den zu erwartenden Kopplungskonstanten [38 - 40].

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum des CS_2 -Komplexes 6 weist entsprechend drei Sätzen nicht äquivalenter P-Atome (Abb. 4, Strukturvorschlag 6) drei Multipletts bei $\delta = 0$; +6,6 und +11,1 ppm im angenäherten Intensitätsverhältnis 1:1:2 auf.

Für $\text{cis-}[\text{Ir(I)}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (7) beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum ein Multiplett zwischen $\delta = +4$ und $+35$ ppm, mit Maxima bei 4,8; 12,9; 18,3 und 34,7 ppm. Dies deutet auf einen Halogenaustausch während der ca. 20 h dauernden Messung hin. Dementsprechend dürfte neben 7 (2 Signale) auch $\text{cis-}[\text{Ir(Cl)(I)}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{I}$ (3 Signale) vorliegen. Wegen der unklaren Struktur des Multipletts können zusätzliche cis-trans-Umlagerungen nicht ausgeschlossen werden.

Der Thiocyanato-Komplex 8, der auf Grund der Schwingungsspektren im Festzustand mit großer Wahrscheinlichkeit eine trans-Konfiguration besitzt, liefert, in CD_3OD gelöst, ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum, das nach 15 h Messzeit zwei breite Signale gleicher Intensität, bei $\delta = +10,4$ und $+13,7$, und ein schwaches, scharfes Signal bei $\delta = +51,0$ ppm aufweist. Die beiden ersteren Signale werden versuchsweise einem $\text{cis-}[\text{Ir(SCN)}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ Isomeren und letzteres der trans-Verbindung 8 zugeordnet. Dementsprechend ist für 8 in CD_3OD eine cis-trans-Isomerisierung anzunehmen. Schwingungsspektroskopisch konnte diese Isomerisierung nicht nachgewiesen werden, da die Löslichkeit von 8 in CD_3OD so gering ist, daß $\nu(\text{CN})$ -Banden in den Lösungsspektren nicht zu beobachten sind.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Platin-Komplexes 9 bestätigt die quadratisch planare Struktur (Abb. 4, Strukturvorschlag 9). Die Kopplungskonstante (Tab. 6) ist charakteristisch für trans-(P.P')-Kopplungen [41].

II. KAPITEL

Neue Iridium-Komplexe mit N,N-Bis(diphenylphosphino)-methylamin, -phenylamin und -4-methylbenzylamin

1. Einleitung

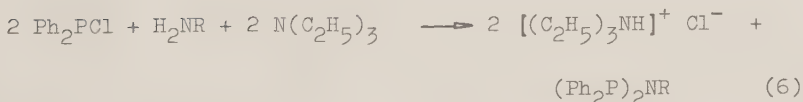
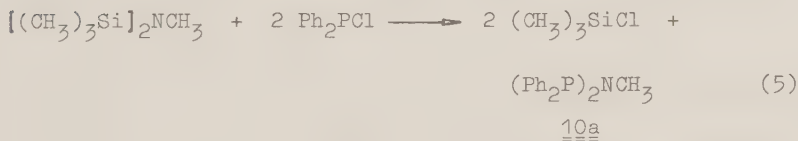
Im Anschluß an die Untersuchungen über das komplex-chemische Verhalten von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (1) und das Reaktionsverhalten von $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (2a) interessierte es nun, inwieweit sich Eigenschaften und Reaktionsweisen derartiger Iridium(I)-Komplexe ändern, wenn man die (NH)-Gruppierung durch (NCH_3) -, (NC_6H_5) - und $(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ -Gruppen ersetzt. Zu diesem Zweck wurden die Liganden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (10a), C_6H_5 (10b)] [11, 42], sowie die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (10c) dargestellt. Um in den später mit 10a - c synthetisierten Iridium-Komplexen die IR- und Raman-Banden zuordnen zu können, war es zunächst jedoch notwendig, die Liganden 10a - c, deren spektroskopische Untersuchung sich bisher im wesentlichen auf die NMR-Spektroskopie beschränkte [3, 42 - 44], IR- und Raman-spektroskopisch zu vermessen und eine möglichst sichere Bandenzuordnung zu treffen. Zur weiteren Charakterisierung von 10a - c dienten auch die Massen-, ^1H -NMR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren [45].

2. Die Liganden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}$ und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

2.1 Präparative Ergebnisse

2.1.1 Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}$ und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Setzt man in Anlehnung an Arbeiten von H. Nöth et al. [19] und R. Keat [42] Heptamethyldisilazan und Diphenylchlorphosphin in Diethylether um, so erhält man gemäß Gl. (5) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ (10a). $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (10b) wird durch Reaktion von Anilin mit Diphenylchlorphosphin und Triethylamin, wie in der Literatur beschrieben [11] nach Gl. (6) erhalten. Die Umsetzung von p-Toluidin ($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \equiv$ 4-Methylbenzolamin) mit Diphenylchlorphosphin und Triethylamin führt gemäß Gl. (6) zu $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (10c).



[R = C_6H_5 (10b), $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (10c)]

2.2 Spektroskopische Untersuchungen

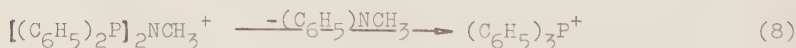
2.2.1 Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{P})\text{NR}$ [$\text{R} = \text{CH}_3$ (10a); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (10b); $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (10c)] wurden aufgenommen und in Tab. 7 aufgeführt. Sie zeigen jeweils mit großer Intensität den Molekülpeak. Des weiteren sind für 10a durch metastabile peaks die Übergänge des Moleküls in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNCH}_3^+$ bzw. in das Triphenylphosphin-ion [Gl. (7 u. 8)], sowie der Übergang Gl. (9) abgesichert.

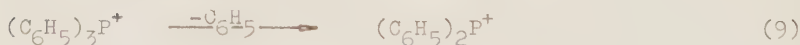
$$m^* = 213 = \left(\frac{291^2}{399} \right):$$



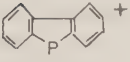
$$m^* = 172 = \left(\frac{262^2}{399} \right):$$



$$m^* = 129,5 = \left(\frac{185^2}{262} \right):$$



Tab. 7. Massenspektren der Verbindungen 10a, b und c ^{a)}

Ion	<u>10a</u> m/e ^{b)}	<u>10b</u> m/e ^{c)}	<u>10c</u> m/e ^{d)}
$[(C_6H_5)_2P]_2NC_6H_4CH_3^+$	---	---	475 (100)
$[(C_6H_5)_2P]_2NC_6H_5^+$	---	461 (84,0)	461 (<1)
$[(C_6H_5)_2P]_2NCH_3^+$	399 (53,4)	---	399 (12,3)
$[(C_6H_5)_2P]_2NH_2^+$	---	---	386 (11,5)
$[(C_6H_5)_2P]_2N^+$	384 (14,3)	384 (10,0)	384 (2,6)
$(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2^+$	370 (0,4)	370 (<1)	370 (6,1)
$(C_6H_5)_2PNP_2C_6H_5^+$	307 (3,4)	307 (1,4)	307 (<1)
$(C_6H_5)_3PNCH_3^+$	291 (2,6)	---	291 (38,6)
$(C_6H_5)_2PNC_6H_4CH_3^+$	---	---	290 (35,1)
$(C_6H_5)_3PNH^+$	---	277 (11,1)	277 (31,5)
$(C_6H_5)_2PNC_6H_5^+$	---	276 (25,1)	---
$(C_6H_5)_3PH^+$	263 (20,3)	263 (12,6)	263 (15,7)
$(C_6H_5)_3P^+$	262 (100)	262 (100)	262 (88,6)
$(C_6H_5)_2PNCH_3^+$	214 (20,6)	---	214 (21,1)
$C_6H_5PNC_6H_4CH_3^+$	---	---	213 (23,7)
$(C_6H_5)_2PNH_2^+$	201 (1,7)	---	201 (1,4)
$(C_6H_5)_2PN^+$	199 (1,3)	199 (7,7)	199 (10,5)
$(C_6H_5)_2P^+$	185 (9,7)	185 (21,2)	185 (52,6)
	183 (22,6)	183 (23,4)	183 (92,1)
$C_6H_5PN^+$	122 (11,3)	---	---
$C_6H_5PH^+$	109 (52,6)	109 (2,7)	109 (83,3)
$C_6H_5P^+$	108 (18,4)	108 (17,8)	108 (84,2)
$C_6H_6^+$	77 (9,8)	77 (10,9)	77 (38,6)

a) In Klammern die relativen Intensitäten in %.

b) Direkteinlaß: 80 °C; Quellentemperatur: ca. 180 °C.

c) Direkteinlaß: 114 °C; Quellentemperatur: ca. 200 °C.

d) Direkteinlaß: 100 °C; Quellentemperatur: ca. 200 °C.

2.2.2 Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen 10a - c konnten weitestgehend zugeordnet werden. Ihre Zusammenstellung findet sich in Tab. 8. Bezüglich der Zuordnung der substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungen der $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen kann auf frühere Arbeiten verwiesen werden [16, 46, 47]. Die Schwingungen der (NCH_3) -Gruppe in 10a bzw. der (CCH_3) -Gruppe in 10c werden in den Erwartungsbereichen beobachtet [48]. Man findet fast die gleichen Frequenzlagen wie bei CH_3F und CH_3NC [48, 49], lediglich die $\delta_s(CH_3)$ findet sich für Verbindung 10c um ca. 30 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben.

Die Zuordnung der Schwingungen des parasubstituierten C_6H_4 -N-Systems in 10c erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von R. R. Randle und D. H. Whiffen [50], in welcher über die Lage der $\nu(CC)$ -, $\beta(CH)$ - und $\gamma(CH)$ -Banden bei parasubstituierten C_6H_4 -Ringen berichtet wird. Die getroffenen Zuordnungen können als weitestgehend gesichert angesehen werden. So lassen sich schließlich die Schwingungen des NP_2 -Gerüsts leicht auffinden und zuordnen [16, 42].

Bemerkenswert erscheint die deutliche Verschiebung der $\nu_{as}(NP_2)$ beim Übergang von 10a über 10b nach 10c um ca. 90 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen, ebenso die relativ hohe Lage der $\nu_s(NP_2)$ in 10b. Die (NP_2) -Deformationsschwingungen werden versuchsweise den Absorptionen bei ca. 350 cm^{-1} zugeordnet.

Tab. 8. IR- und Raman-Spektren (cm^{-1})^a) von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ (10a), $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (10b) und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (10c) (Ph = C_6H_5)

Zuordnung	<u>10a</u>			<u>10b</u>			<u>10c</u>		
	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)	Raman
$\nu(\text{OH})$ arom.	3070 s-m		3075 s, Sch		3080 s		3067 s, Sch		3062 s, Sch
	3050 Sch		3055 sst		3050 s-m		3055 s-m, br		3056 m
	3040 m		3044 sst		3040 Sch		3040 s, Sch		3046 s-m, Sch
					3025 ss		3027 s		3029 s, Sch
	3010 s		3016 s		3010 ss		3012 s		3010 ss
$\nu(\text{CH}_3)$	2995 s		3001 s-m		2995 ss		3000 ss		2998 s
	2930 s		2931 s						2950 ss
	2870 s		2874 s						2920 ss
									2855 ss
	2795 s		2799 s						
$\nu(\text{CC}) [\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}]$									1600 s
$\nu(\text{CC})$ k	1585 s-m		1585 sst		1587 s-m		1588 m-st		1585 m-st

Fortsetzung der Tab. 8 nächste Seite

Tab. 8. Fortsetzung

Zuordnung	<u>10a</u>		<u>10b</u>		<u>10c</u>							
	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)				
$\nu(\text{CC})$ l	1570	ss	1569	m	1577	s-m	1573	s-m	1565	s	1570	s-m
$\nu(\text{CC})$ [$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}$]									1503	st	1501	ss
$\nu(\text{CC})$ m [N-Ph]					1485	m	1486	s				
[P-Ph]	1478	m-st	1481	s	1478	m			1475	m-st	1483	ss
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1435	m, Sch							1433	m-st, Sch	1435	ss
$\nu(\text{CC})$ n	1430	st	1435	s	1430	m-st	1435	s	1427	st		
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1413	s-m	1415	s-m					1380	s	1375	s
$\nu(\text{CC})$ o	1323	s	1330	s	1328	s	1333	s	1325	s	1327	ss
$\beta(\text{CH})$ e	1308	s-m	1310	s	1306	s-m			1307	s-m	1310	s
	1275	s	1272	s	1275	s	1278	s	1273	s-m	1277	ss
X-sens. q [$\text{CH}_3\text{-Ph}$]									1235	s		
X-sens. q [N-Ph]					1208	st	1207	s-m	1210	sst	1215	m

Fortsetzung der Tab. 8 nächste Seite

Tab. 8. Fortsetzung

Zuordnung	10a		10b		10c	
	IR	Raman c)	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)
β (OH) a	1182 Sch ^{d)}	1183 s-m	1182 s-m	1180 s	1177 s-m	1182 s-m
δ (HCN); [N-Ph]; ρ (CH ₃)	1173 m ^{d)}		1175 s-m	1175 s		
β (OH) c	1155 s-m	1153 m	1159 s-m	1158 s-m	1155 s-m	1158 s-m
β (OH) [CH ₃ -C ₆ H ₄ -N]					1108 s-m	1110 s, Sch
X-sens. q [P-Ph]	1093 st ^{d)}	1094 st	1096 m	1096 m	1087 st	1092 m
ν (CN)	1082 st ^{d)}	1085 m				
β (OH) d	1068 m	1067 s	1080 s-m	1088 s, Sch	1066 s-m	1067 ss
β (OH) b	1023 s-m	1023 m-st	1025 m	1028 m	1023 s	1027 m
β (OH) [CH ₃ -C ₆ H ₄ -N]					1017 s-m	
ring γ	998 s-m	994 sst	998 st	1003 st	994 s	998 sst
γ (OH) j		980 Sch	986 ss	985 s	985 ss	985 s, Sch
	965 s		969 ss		965 s	971 ss

Fortsetzung der Tab. 8 nächste Seite

Tab. 8. Fortsetzung

Zuordnung	<u>10a</u>		<u>10b</u>		<u>10c</u>	
	IR	Raman c)	IR	Raman c)	IR	Raman c)
$\gamma(\text{CH})$ [$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}$]					957 s	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	850 sst	848 Sch ^e)	930 st	922 ss	940 m	940 ss
$\gamma(\text{CH})$ h	917 s	922 s				
$\gamma(\text{CH})$ i + $\nu(\text{NC}_{\text{arom.}})$	912 s	912 s	903 m-st	907 s-m	917 s, Sch	917 ss
					907 s-m, Sch	910 ss
X-sens. r [N-Ph]			870 st	873 s	895 sst	894 s-m
$\gamma(\text{CH})$ g	858 s, Sch ^f)	857 s	850 s, Sch		840 s	850 s
			825 s			
$\gamma(\text{CH})$ [$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}$]					802 m	800 s
					790 s, Sch	792 m
$\gamma(\text{CH})$ f	750 Sch	750 Sch	750 Sch	766 s	748 m	750 s
	743 st	743 s	738 sst	746 s	737 sst	

Fortsetzung der Tab. 8 nächste Seite

Tab. 8. Fortsetzung

Zuordnung	$\overline{10a}$			$\overline{10b}$			$\overline{10c}$		
	IR	b)	Raman c)	IR	b)	Raman c)	IR	b)	Raman c)
X-sens. γ [P-Ph]	498 m-st		496 s				510 m		506 ss
	483 m		479 s	490 s-m		488 s	500 m		498 ss
X-sens. τ [N-Ph bzw. $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}$]				468 s		461 s	470 m		
							450 s-m		
X-sens. τ [P-Ph]	448 m-st		447 s	417 s		417 s	423 s-m, br		417 s-m
	420 Sch		416 s-m						
	405 s		404 s	392 s		383 s-m	390 s		391 s-m
	379 m		377 s						

Fortsetzung der Tab. 8 nächste Seite

Tab. 8. Fortsetzung

Zuordnung	<u>10a</u>		<u>10b</u>		<u>10c</u>	
	IR	Raman c)	IR	Raman c)	IR	Raman c)
5 (NP₂)	330 s-m	330 ss	350 s-m		365 s-m	363 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50]. Auf die Angabe von Lösungsspektren kann verzichtet werden, da in dem in Frage kommenden Lösungsmittel CH₂Cl₂ insgesamt nur ca. 5 - 7 Banden beobachtbar sind, die restlichen Banden werden durch CH₂Cl₂-Absorptionen verdeckt.

b) Oberhalb von 650 cm⁻¹ fest in KBr, unterhalb von 650 cm⁻¹ in Nujol suspendiert.

c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

d) Keine Kristalleffekte, diese Banden finden sich auch in den Spektren der in CH₂Cl₂ gelösten Substanzen.

e) Schulter zu $\gamma(\text{CH})$ g [857 cm⁻¹ (s)].

f) Schulter zu $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ [850 cm⁻¹ (sst)].

2.2.3 ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Kernresonanzspektren

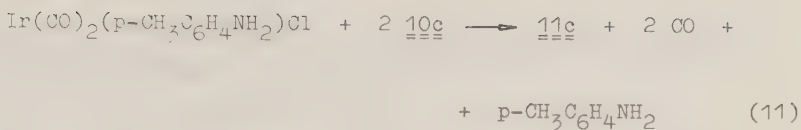
Daten der ^1H -NMR-Spektren von $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ (10a) finden sich bereits in der Literatur [42 - 44]. Eigene Messungen wurden in CD_3CN durchgeführt und sind zusammen mit den Daten für $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5$ (10b) und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (10c) in Tab. 9 mitangegeben. In 10a wird für die CH_3 -Gruppe ein Signal bei $\delta = 2,34$ ppm beobachtet, welches durch Kopplung mit den benachbarten P-Atomen zum Triplet aufgespalten ist ($^3J_{\text{P-N-C-H}} = 3,5$ Hz). Das $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum der Phenylprotonen ergibt ein scharfes Signal bei $\delta = 7,38$ ppm. Für 10b zeigt das ^1H -NMR-Spektrum neben einem breiten Multiplett im Bereich von $\delta = 6,53 - 7,10$ ppm ($\text{P-C}_6\text{H}_5$) ein weiteres Signal bei $\delta = 7,43$ ppm der $\text{N-C}_6\text{H}_5$ -Gruppierung. Bei 10c wird neben einem Singulett bei $\delta = 2,26$ ppm (für die Methylprotonen) ein "Quartett" bei $\delta = 6,90$ ppm entsprechend einem AA'BB'-System der $\text{N-C}_6\text{H}_4$ -Gruppe beobachtet. Die Protonen der $\text{P-C}_6\text{H}_5$ -Gruppen zeigen ein Multiplett bei $\delta = 7,65$ ppm.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen geben erwartungsgemäß je ein Singulett entsprechend zwei chemisch äquivalenten P-Atomen (Tab. 9).

Tab. 9. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{F})_2\text{NCH}_3$ ($10a$), $(\text{Ph}_2\text{F})_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ($10b$) und $(\text{Ph}_2\text{F})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ($10c$)

	$\delta(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{N-C}_6\text{H}_5)$ bzw. $\delta(\text{N-C}_6\text{H}_4)$	$\delta(\text{N-CH}_3)$ bzw. $\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$	$J(\text{PNCH})$	δ_{P} a)
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(Hz)	(ppm)
$10a$	7,38 (s) b)	$\{^{31}\text{P}\}$	2,34 (t) b)	3,5	-72,9 (s) c)
$10b$	6,53 - 7,10 (m) d)	7,43 (m) d)			-67,7 (s) d)
$10c$	7,65 (m) e)	7,10 e)	2,26 (s) e)		-68,0 (s) d)
		6,96			
		6,83			
		6,68			
		AA'BB'			

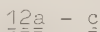
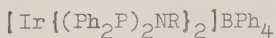
a) bezogen auf 85% H_3PO_4 , negative Werte: Tieffeldverschiebung; b) in CD_3CN ;
c) in CDCl_3 ; in Literatur [43] etwas abweichender Wert von -73,2 ppm (in CH_2Cl_2);
d) in C_6D_6 ; e) in CDCl_3 .



<u>10</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	CH ₃	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ CH ₃

<u>11</u>	<u>a</u>	<u>a'</u>	<u>a''</u>	<u>b</u>	<u>b'</u>	<u>c</u>
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ CH ₃
Solvens	C ₆ H ₆	THF	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	THF	C ₆ H ₆
n	1	1	3	1	1	3

Durch Metathese mit NaBF₄ in CH₃OH lassen sich die in 11a, a', a'', b, b', c enthaltenen Cl-Anionen gegen BPh₄⁻ austauschen. Die so erhaltenen Komplexe 12a - c sind bemerkenswerterweise solvatfrei.



<u>12</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	CH ₃	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ CH ₃

3.1.2 Darstellung von $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl}$.

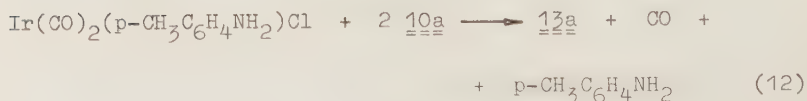
$[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_4$, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$, sowie von $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_6\text{H}_5\}_2]\text{BPh}_4$ und $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{BPh}_4$.

Leitet man in eine Lösung von $\underline{11a}$ in CH_2Cl_2 Kohlenmonoxid, so erhält man solvatreies $\underline{13a}$. Umkristallisieren aus CH_3OH liefert das Methanoladdukt $\underline{13a'}$. $\underline{13a}$ ist auch aus $\underline{10a}$ und $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-Toluidin})\text{Cl}$ [p-Toluidin = 4-Methylbenzolamin] in Benzol darstellbar [Gl. (12)]. $\underline{11b}$, in CH_3OH gelöst, reagiert mit CO zu dem Methanol-solvat $\underline{13b}$.



$\underline{13}$

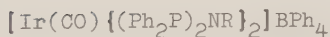
$\underline{13}$	$\underline{a}$	$\underline{a'}$	$\underline{b}$	$\underline{c}$
R	CH_3	CH_3	C_6H_5	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
Solvens	---	CH_3OH	CH_3OH	C_6H_6
n	---	4	3	2



Beim Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Lösung von 11c in CH_2Cl_2 tritt zwar sofort eine Farbänderung von rot-orange nach gelb ein, jedoch ist die hierbei entstehende Carbonylverbindung [$\nu(\text{CO}): 1955 \text{ cm}^{-1}$] nur in Lösung stabil. Beim Abziehen des Lösungsmittels und anschließendem Trocknen im Hochvakuum bildet sich wieder 11c zurück. Zu dem CO-haltigen Komplex 13c gelangt man jedoch durch Umsetzung von $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ mit 10c in Benzol [Gl. (13)].



Durch Umsetzung von 13a - c und 13a' mit NaBPh_4 in CH_3OH läßt sich jeweils Cl^- gegen BPh_4^- austauschen. Man erhält so die solvatfreien Komplexe 14a - c.



14

<u>14</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	CH_3	C_6H_5	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

14c kann auch durch Einleiten von CO in eine methanolische Lösung von 11c dargestellt werden, wenn man die entstehende Verbindung sofort als BPh₄-Salz fällt und abtrennt.

Vergleicht man die Komplexe 11a - c mit dem bereits früher dargestellten Grundkörper dieser Verbindungsklasse, dem $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (2a) [22], so fällt auf, daß 11a - c eine deutlich geringere Tendenz zur Bildung stabiler Komplexe zeigen. Dies folgt z.B. aus dem Verhalten gegenüber Sauerstoff und Kohlenstoffdisulfid. Während $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (2a) ein $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (5) und $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (6) bildet, reagieren die in Methanol gelösten 11a - c mit O₂ nicht zu stabilen O₂-Komplexen. Mit CS₂ ließen sich ebenfalls keine Addukte isolieren.

3.2 Leitfähigkeiten

Die Leitfähigkeitsmessungen in Methanol (Chlorid-Komplexe) bzw. in Dichlormethan (Tetraphenylborat-Derivate) weisen alle komplexen Salze 11a - c, a', a'', b', 12a - c, 13a - c, a' und 14a - c als 1:1-Elektrolyte aus (Tab. 10).

Tab. 10. Leitfähigkeiten der Verbindungen 11a - c, a',
a'', b', 12a - c, 13a - c, a' und 14a - c

Verbindung	Verdünnung v (l mol ⁻¹)	$\mu(\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$
<u>11a</u> a)	2630	48,1
<u>11a'</u> a)	1951	52,4
<u>11a''</u> a)	3529	37,4
<u>11b</u> a)	1491	52,8
<u>11b'</u> a)	3355	45,1
<u>11c</u> a)	2342	56,7
<u>12a</u> b)	2788	45,7
<u>12b</u> b)	2927	46,8
<u>12c</u> b)	2588	48,2
<u>13a</u> a)	1850	51,6
<u>13a'</u> a)	2423	51,4
<u>13b</u> a)	2761	53,0
<u>13c</u> a)	3303	44,9
<u>14a</u> b)	2327	44,7
<u>14b</u> b)	3661	52,4
<u>14c</u> b)	2484	35,0

a) in CH₃OH (22 °C); b) in CH₂Cl₂ (22 °C).

3.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.3.1 Schwingungsspektren

Die charakteristischen IR- und Raman-Banden der Komplexe 11a, a', a'' und 12a sind in Tab. 11, die von 13a, a' und 14a in Tab. 12, die von 11b, b' und 12b in Tab. 13, die von 13b und 14b in Tab. 14 und die von 11c, 12c, 13c und 14c in Tab. 15 zusammengestellt. Die Schwingungsbanden des jeweils freien Liganden 10a, b und c wurden bereits ausführlich zugeordnet (Tab. 8), so daß auf ihre erneute Angabe verzichtet wurde.

Bezüglich der Zuordnung der substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungen der Liganden kann auf die Literatur verwiesen werden [45 - 47]. Die substituentenabhängige Schwingung X-sens. q [N-Ph] (Tab. 13 - 15) wird bei der Komplexbildung erwartungsgemäß um ca. $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$, die entsprechende $\nu(\text{CN})$ von 10a um ca. 60 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Auch die X-sensitive q [P-Ph] (Tab. 11 - 15) wird in den Komplexen, im Vergleich zum freien Liganden (Tab. 8), um etwa $5 - 10 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben beobachtet. Auffallend erscheint dagegen, daß die $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ in den Derivaten von 10a bei tieferen Wellenzahlen [10] als im freien Liganden 10a auftritt (Tab. 11 und 12), während sie in den Komplexen mit 10b und 10c (Tab. 13, 14 und 15) praktisch keine Veränderung erfährt. Es erscheint aber Vorsicht am Platze, eine Verschiebung dieser Schwingung mit dem σ -Donor- π -Akzeptor-Verhalten der Liganden in Beziehung zu bringen [10], da die $\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$ von 10a - c bei der Komplexbildung

Tab. 11. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) a) von $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}]_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\overline{11\overline{a}}$), $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{NR}\}]_2\text{Cl} \cdot \text{THF}$ ($\overline{11a'}$), $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}]_2\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$ ($\overline{11a''}$) und $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}]_2\text{BPh}_4$ ($\overline{12a}$) ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zuordnung	$\overline{11a}$		$\overline{11a'}$		$\overline{11a''}$		$\overline{12a}$	
	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)
$\nu(\text{OH})$					3420 s-m			
$\nu(\text{CH})$ [THF bzw. CH_3OH]			2970 m		3230 m, br			
			2860 m		unter $\nu(\text{CH}_3)$			
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1420 s			2858 s	von $\overline{10a}$		1400 s-m	
$\rho(\text{CH}_3)$	1177 m		1175 m	1175 s	1176 m	1176 s	1180 m-st	1181 s
$\nu(\text{CN})$	1143 m-st		1145 st	1157 s	1153 st	1152 s-m	1142 st	
X-sens. q [P-Ph]	1100 st	1104 s-m	1099 sst	1103 m	1101 sst	1100 s-m	1100 sst	1104 s-m

Fortsetzung der Tab. 11 nächste Seite

Tab. 11. Fortsetzung

Zuordnung	<u>11a</u>			<u>11a'</u>			<u>11a''</u>			<u>12a</u>		
	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)
$\nu(\text{CO})/\nu(\text{CO})$ [THF]					1063	m-st	1064	s				
$\nu(\text{CO})$ [CH_3OH]							1036	m-st				
$\nu(\text{CO})/\nu(\text{CO})$ [THF]					903	m						
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	818	sst			822	sst			825	sst		
									815	sst		
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	642	m	650	s	641	st	654	s	640	m-st	639	ss
			580	s-m			579	s-m			573	s
											575	s

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50].

b) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

Tab. 12. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) a) von $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($12\bar{2}_a$)
 $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_L$ ($12\bar{2}_a'$) und $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($12\bar{2}_a''$)

Ph = C_6H_5

Zuordnung	$12\bar{2}_a$		$12\bar{2}_a'$		$14a$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{OH})$			3250 m, br			
$\nu(\text{OH})$ [CH_3OH]			2910 s-m			
			2805 s-m			
$\nu(\text{CO})$	1933 sst	1927 s-m	1925 st	1925 s	1933 sst	1934 s
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1410 s-m		1410 s-m			
$\rho(\text{CH}_3)$	1185 m	1185 s	1185 m	1185 s	1178 s-m	1179 s
	1175 m					
$\nu(\text{CN})$	1140 m		1137 m-st		1133 m	
	1127 m	1128 s				

Fortsetzung der Tab. 12 nächste Seite

Tab. 12. Fortsetzung

Zuordnung	$\frac{12a}{\text{cm}}$		$\frac{13a'}{\text{cm}}$		$\frac{14a}{\text{cm}}$	
	IR	Raman c)	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)
X-sens. q [P-Ph]	1103 m, Sch] 1092 sst	1103 m	1103 m, Sch] 1095 sst	1098 s-m	1105 m, Sch] 1095 m-st	1098 s-m
$\nu(\text{OO}) [\text{CH}_2\text{OH}]$			1043 m-st			
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	840 st, Sch] 830 sst	838 s	839 sst		827 st	840 s
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	645 st	657 s 567 m	648 m-st	657 s 566 s-m	645 m	654 ss 568 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

- a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50].
 b) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.
 c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

Tab. 13. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) a) von $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2]^-$
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\overline{11b}$), $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ ($\overline{11b'}$) und $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2]^-$
 BPh_4 ($\overline{12b}$) ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zuordnung	$\overline{11b}$	$\overline{11b'}$	$\overline{12b}$
	IR b)	IR b)	IR b)
	Raman c)		Raman c)
$\nu(\text{CH})$ [THF]		2970 s-m	
		2860 s-m	
X-sens. q [N-Ph]	1225 st	1225 sst	1223 m-st
X-sens. q [P-Ph]	1105 Sch] 1097 st	1105 Sch] 1097 st	1100 st 1104 s-m
$\nu(\text{CO})/\nu(\text{CC})$ [THF]		1063 m	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	937 st	937 st	937 st
$\gamma(\text{CH})$ i + $\nu(\text{NC}_{\text{arom.}})$		902 ss	
X-sens. r [N-Ph]	875 m-st	875 m-st	877 m-st

Fortsetzung der Tab. 13 nächste Seite

Tab. 13. Fortsetzung

Zuordnung	$\overline{11b}$		$\overline{11b'}$		$\overline{12b}$			
	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)
$\nu_s(NP_2)$	673 m		679 s		670 m		667 s	
			580 s-m		577 s			

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

- a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50].
- b) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.
- c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

Tab. 14. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) a)
 von $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$ (13b) und
 $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2]\text{BPh}_4$ (14b) ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zuordnung	<u>13b</u>		<u>14b</u>	
	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)
$\nu(\text{OH})$	3260 s-m, br			
$\nu(\text{CH})$ $[\text{CH}_3\text{OH}]$	2920 s			
	2800 s			
$\nu(\text{CO})$	1950 st	1955 ss	1955 sst	1961 s
X-sens. q [N-Ph]	1218 m-st	1225 s-m	1220 st	1226 s
X-sens. q [P-Ph]	1100 Sch	1100 m	1100 Sch	1104 Sch
	1093 st		1095 sst	
$\nu(\text{CO})$ $[\text{CH}_3\text{OH}]$	1055 s-m			
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	945 m, Sch	942 s	935 st	940 ss
	935 st			
$\gamma(\text{CH})$ i + $\nu(\text{NC}_{\text{arom}})$			900 s-m, Sch	
X-sens. r [N-Ph]	880 st	890 ss	877 st	
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	670 m		670 m-st	668 s
		568 m		568 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50].

b) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nu-jol suspendiert.

c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

Tab. 15. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) a) von $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\overline{11c}$), $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$ ($\overline{12c}$), $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\overline{13c}$) und $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$ ($\overline{14c}$) ($\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{OH}_3$; $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zuordnung	$\overline{11c}$		$\overline{12c}$		$\overline{13c}$		$\overline{14c}$	
	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)
$\nu(\text{CO})$					1965 sst	1964 ss	1955 sst	1950 ss, br
X-sens. q [N-Ph]	1233 st	1232 s-m	1230 st	1230 s	1233 st	1229 s-m	1218 st	1225 s-m
X-sens. q [P-Ph]	1100 Sch 1095 st	1101 st	1099 st	1098 s-m	1092 st	1100 m	1090 st	1099 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	940 st	941 ss	938 m-st		939 st	933 ss	935 st	927 ss, br
X-sens. r [N-Ph]	896 sst		895 st		893 sst	898 ss	893 st	
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	608 st		611 m-st					
		571 s-m		592 s		570 s-m		566 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50].

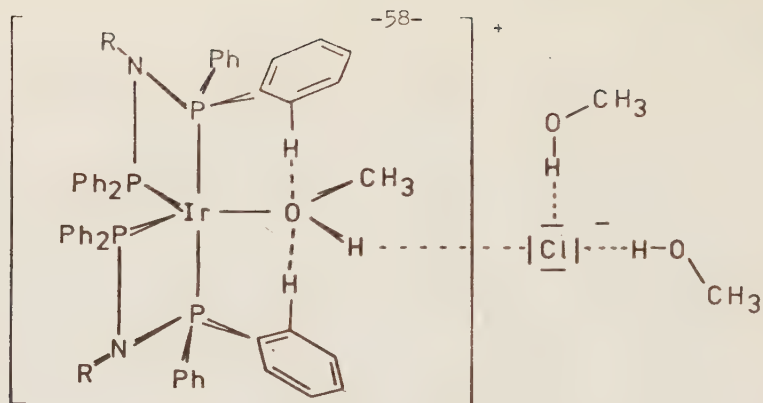
b) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

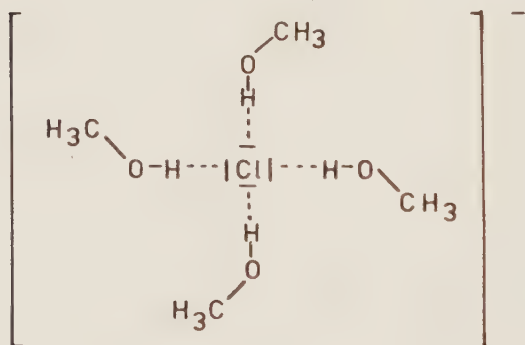
keinen derartigen Gang zeigt und allgemein zu höheren Wellenzahlen verschoben wird.

Die in den IR-Spektren von 13a, 13a', 14a (Tab. 12), 13b, 14b (Tab. 14), 13c und 14c (Tab. 15) im Bereich von 1925 - 1965 cm^{-1} auftretenden intensitätsstarken Absorptionen können eindeutig den $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen zugeordnet werden. In den Raman-spektren werden sie wegen ihrer Polarität nur als sehr schwache Banden beobachtet.

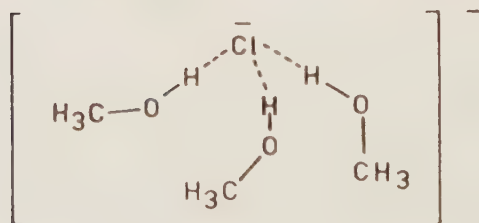
Das in den Komplexen 11a - c und 13c enthaltene Solvatbenzol kann schwingungsspektroskopisch neben den Phenylschwingungen der Liganden nicht nachgewiesen werden. Anders liegen die Verhältnisse bei den THF- und Methanol-Addukten. Sie können zweifelsfrei an Hand ihrer intensiven IR-Banden [$\nu(\text{CH})$ und $\nu(\text{CO})/\nu(\text{CC})$ bei THF; $\nu(\text{OH}), \nu(\text{CH})$ und $\nu(\text{CO})$ bei Methanol] charakterisiert werden. Aufgrund der Breite der $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen und der im Vergleich zum flüssigen Methanol zu beobachtenden langwelligen Verschiebung um etwa 200 cm^{-1} muß gefolgert werden, daß sämtliche Methanol-Moleküle in 11a", 13a' und 13b über Wasserstoffbrückenbindungen an Cl^- oder, was weniger wahrscheinlich ist, an die Stickstoffatome der Liganden gebunden sind. Für Wasserstoffbrückenbindungen mit den Cl^- -Ionen spricht insbesondere die Tatsache, daß beim Austausch von Cl^- gegen BPh_4^- in allen Fällen keine Solvatbildung mehr beobachtet wird. Das Auftreten von zwei $\nu(\text{OH})$ -Banden bei 11a" deutet auf das Vorliegen unterschiedlicher H-Brücken hin. Dementsprechend wird für 11a" die Struktur A (Abb. 8) mit einer



A (in 11a"; R = CH₃; Ph = C₆H₅)



B (in 13a')



C (in 13b)

Abb. 8: Strukturvorschläge für 11a" und für die Anionen von 13a' und 13b.

sehr schwachen H-Brückenbindung zwischen iridiumkoordiniertem Methanol und dem Anion $[\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{Cl} \cdots \text{HOCH}_3]^-$ vorgeschlagen. In festem $\underline{13a'}$ und $\underline{13b}$ dürften mit großer Wahrscheinlichkeit Anionen des in Abb. 8 dargestellten Typs B und C vorliegen.

Für die THF-Addukte $\underline{11a'}$ und $\underline{11b'}$ kann mit Hilfe der Schwingungsspektren kein Strukturvorschlag gemacht werden, jedoch ist dies an Hand der später zu besprechenden ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren möglich.

Auf Grund der thermogravimetrischen Untersuchungen läßt sich ganz allgemein feststellen, daß die Solvatmoleküle in den Komplexen zwischen 60 und etwa 120 °C abgegeben werden. Dabei kommt es allerdings in keinem Fall zum Aufschmelzen der Verbindung. Insgesamt läßt sich feststellen, daß mit den anscheinend sterisch sehr anspruchsvollen Kationen stabile und dichteste Gitterpackungen sich nur dann erreichen lassen, wenn entweder die Anionen, wie im Falle von BPh_4^- , sehr groß sind, oder wenn durch den Einbau von Solvatmolekülen dichteste Packungen erreicht werden.

3.3.2 ^{31}P -Kernresonanzspektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren wurden wegen der geringen Löslichkeit aller Komplexe nur bei Raumtemperatur aufgenommen. Eine Zusammenstellung der ^{31}P -NMR-Daten findet sich in Tab. 16.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren der Verbindungen 11a - c und 12a - c wurden in CD_2Cl_2 bzw. $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) gelöst vermessen. Sie zeigen entsprechend einer quadratisch planaren Struktur der Kationen jeweils ein scharfes Singulett zwischen $\delta = -52$ und -59 ppm.

Die fünffach koordinierten Carbonylkationen in 13a, 13a', 13b, 13c und 14a - c zeigen je ein scharfes Singulett entsprechend vier magnetisch äquivalenten P-Atomen zwischen $\delta = -22$ und -29 ppm. Als Strukturen kommen dementsprechend tetragonal-pyramidale, mit CO in axialer Position, oder fluktuierende trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder in Frage [39, 52].

Nimmt man das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum von 11a in CD_3OD auf, so treten zu dem typischen Singulett des quadratisch-planaren Kations bei $\delta = -52,7$ ppm zwei weitere Signale mit etwa vierfacher Intensität bei $\delta = -19,1$ und $-14,8$ ppm auf (Intensitätsverhältnis: 1:1) (Abb. 9). Aus Lage, Anzahl und Intensitätsverhältnis der beiden letztgenannten Signale folgt, daß bei Raumtemperatur neben dem quadratisch-planaren Kation auch ein stabiler trigonal-bipyramidaler Komplex mit äquatorialem CD_3OD vorliegen muß.

Tab. 16. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Daten

Verbindung	Lösungsmittel	δ (ppm)
<u>11a</u>	CD_2Cl_2	-52,7 (s)
<u>11a</u>	CD_3OD	-52,7 (s)
		-19,1 (s) ^{a)}
		-14,8 (s) ^{a)}
<u>11a'</u>	CD_2Cl_2	-20,5 (s)
		-13,0 (s)
<u>11a''</u>	CDCl_3	-25,2 (s)
		-20,2 (t) ^{a)}
		-12,9 (t) ^{a)}
<u>11b</u>	CD_2Cl_2	-58,5 (s)
<u>11b'</u>	CDCl_3	-58,9 (s)
		-28,4 (s) ^{a)}
		-21,5 (s) ^{a)}
<u>11c</u>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-58,8 (s)
<u>12a</u>	CD_2Cl_2	-52,7 (s)
<u>12b</u>	CD_2Cl_2	-58,6 (s)
<u>12c</u>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-58,8 (s)
<u>13a</u>	CD_3OD	-22,7 (s)
<u>13a'</u>	CDCl_3	-23,5 (s)
<u>13b</u>	CD_3OD	-27,2 (s)
<u>13c</u>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-28,6 (s)
<u>14a</u>	CD_2Cl_2	-23,3 (s)
<u>14b</u>	CD_2Cl_2	-27,1 (s)
<u>14c</u>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-28,6 (s)

Negative δ -Werte bei Tieffeldverschiebung.

a) siehe Text.

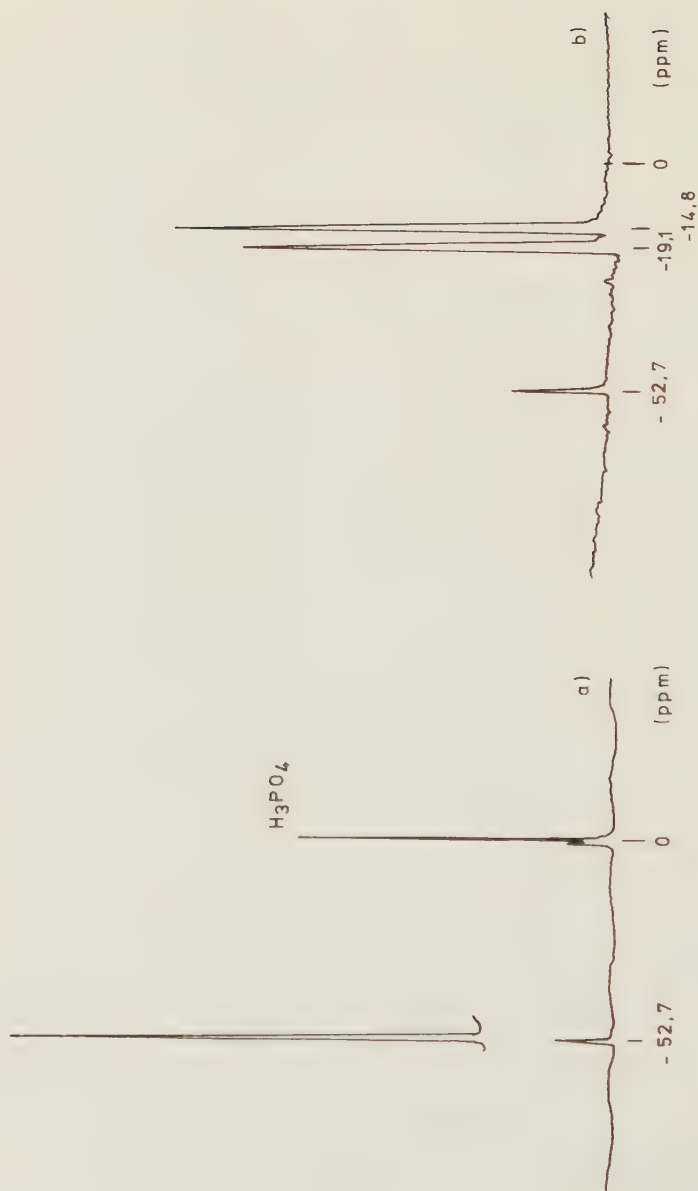


Abb. 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung 11a: a) in CD_2Cl_2 ; b) in CD_3OD .

Das Kation entspricht dem von $\underline{11a''}$ (vgl. Abb. 8, A). Eine ähnliche Adduktbildung wurde bereits früher bei $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{2a}$) festgestellt [22]. Für das THF-Addukt $\underline{11a'}$, welches in dem nicht koordinierenden Solvens CD_2Cl_2 vermessen wurde, beobachtet man insgesamt nur zwei Signale bei $\delta = -13,0$ und $-20,5$ ppm (Intensitätsverhältnis: 1:1) (Abb. 10). Dementsprechend ist $\underline{11a'}$ nicht als THF-Solvat, sondern als trigonal-bipyramidalen THF-Komplex anzusprechen. Das Kation muß, gemäß zwei Paaren nicht äquivalenter P-Atome das THF in äquatorialen Positionen enthalten (Abb. 11). Das in CDCl_3 gelöste $\underline{11a''}$ zeigt, in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum, die zwei für eine stabile trigonal-bipyramidale Struktur des Kations (Abb. 8, A) zu erwartenden ^{31}P -Signale bei $-12,9$ und $-20,2$ ppm. Daneben wird ein Signal bei $-25,2$ ppm mit etwa gleicher Intensität beobachtet, das versuchsweise, wie ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Komplexe $\underline{13a}$, $\underline{a'}$ - $\underline{c}$ und $\underline{14a}$ - $\underline{c}$ ergibt, einem tetragonal-pyramidalen Kation mit CH_3OH in axialer Position zugeordnet wird. Das in CDCl_3 gelöste THF-Addukt $\underline{11b'}$ gibt ein Signal bei $\delta = -58,9$ ppm, welches beweist, das die Substanz teilweise als quadratisch-planarer Komplex vorliegt (vgl. Tab. 16, $\underline{11b}$). Daneben finden sich noch zwei Signale mit vergleichbarer Intensität bei $\delta = -28,4$ und $-21,5$ ppm (Abb. 10). Sie werden einem bei Raumtemperatur konfigurationsstabilen trigonal-bipyramidalen Komplex $[\text{Ir}(\text{THF})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2]\text{Cl}$ mit THF in äquatorialer Position (Abb. 11) zugeordnet. Zeitabhängige ^{31}P -NMR-Messungen

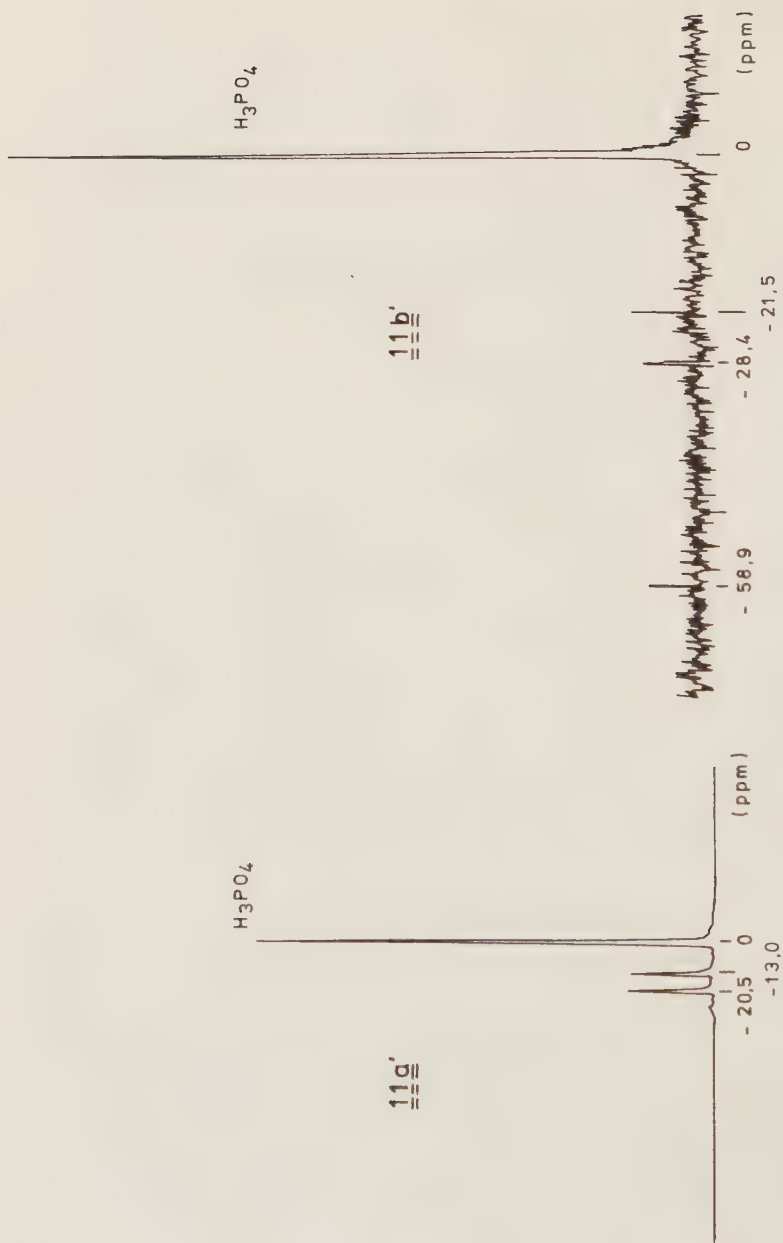


Abb. 10: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen $11a'$ und $11b'$.

deuten darauf hin, daß 11b' ursprünglich wohl als THF-Komplex und nicht als Solvat vorlag und im Verlauf der Messung den quadratisch-planaren Komplex bei gleichzeitiger Freisetzung von THF (im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen) bildet.

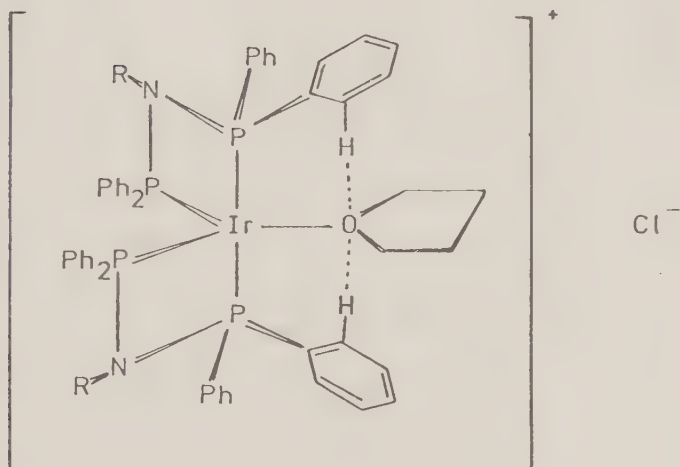


Abb. 11: Strukturvorschlag für die Verbindungen 11a', b';
Die Wechselwirkung von o-Protonen von Phenylringen der beiden äquatorialen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.3.3 ^1H -Kernresonanzspektren

Die Protonenverhältnisse der Komplexe 11a, 11b, 11c und 13c zeigen, daß unter den Signalen der verschiedenen Phenylgruppen auch die von Solvatbenzol sein müssen (Tab. 17), allerdings ließ sich unter dem Multipllett der Phenylprotonen jeweils kein isoliertes C_6H_6 -Signal feststellen. Für die THF- und Methanol-Komplexe 11a', 11a'' und 11b' folgt das Vorliegen fünffach koordinierter, trigonal-bipyramidaler Komplexe (Abb. 8, A; Abb. 11) indirekt auch aus den ^1H -NMR-Spektren. Sie zeigen nämlich neben dem Multipllett der Mehrheit der Phenylprotonen ein charakteristisches Signal zwischen $\delta = 6,50$ und $5,95$ (Tab. 17). Die Verschiebung eines solchen Phenylsignals nach höherem Feld ist, wie durch Röntgenstrukturanalyse für $[\text{Rh}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{PF}_6$ bewiesen [14], und wie für einige ähnlich strukturierte Komplexe [14, 52 - 54] ebenfalls festgestellt, auf eine Wechselwirkung zwischen o-Protonen P-gebundener Phenylringe mit den äquatorial gebundenen Donormolekülen THF und Methanol zurückzuführen. Die Intensität der Signale entspricht etwa vier Protonen, so daß anzunehmen ist, daß bei den einzelnen Komplexen insgesamt vier o-Protonen in axialer und äquatorialer Position in Kontakt mit den O-Donatoren THF bzw. CH_3OH stehen (Abb. 8, A; Abb. 11). Eine analoge Wechselwirkung, vermutlich zwischen CO und o-Protonen, konnte auch für die pentakoordinierten Carbonylkomplexe 13a, a', b aufgefunden werden (Tab. 17). Bei den in CDCl_3

Tab. 17. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 11a^- , $\text{11a}'$, $\text{11a}''$, $\text{11b}'$, 12a^- , 12a^- , 12a^- , $\text{12a}'$,
und 14a^- , sowie der freien Liganden 10a^- und 14a^-

Verbindung	Strukturelemente und ihre chemische Verschiebung δ (ppm) a)
10a^- b)	7,48 (m, 20 H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$); 2,40 (t, 3 H, N-CH_3).
11a^- b)	7,45 (mc, 46 H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$ u. C_6H_6); 2,48 (t, 6 H, N-CH_3).
$\text{11a}'$ b)	8,30 - 6,73 (m, 36 H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$); 5,95 (m, 4 o-H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$); 3,73, 3,39, 3,13, 2,80 (4 Signale durch Wechselwirkung mit o-Protonen der Phenylringe, 8 H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$); 2,25 (t, 6 H, N-CH_3).
$\text{11a}''$ c)	7,30 (mc, 36 H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$); 6,33 (mc, 4 o-H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$); 3,47 (s, 6 H, CH_3OH); 2,47 (t, 6 H, N-CH_3); 2,16 (s, 3 H, CH_3OH Ir-koord.).
12a^- c)	7,88 - 7,10 (m, 60 H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$ u. $\text{B-C}_6\text{H}_5$); 2,49 (t, 6 H, N-CH_3).
13a^- d)	7,93 - 7,10 (m) und 6,98 (m, o-H) [$\text{P-C}_6\text{H}_5$, Summe 40 H]; 2,03 (t, 6 H, N-CH_3).
$\text{13a}'$ c)	7,85 - 6,80 (m, ca. 36 H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$); 6,61 (mc, 4 o-H, $\text{P-C}_6\text{H}_5$); 3,58 (s, 1 H, CH_3OH); 3,30 (s, 3 H, CH_3OH); 2,30 (mc, ca. 6 H, CH_3OH , Cl^- -koord.); 1,93 (t, 6 H, N-CH_3).

Fortsetzung der Tab. 17 nächste Seite

Tab. 17. Fortsetzung

$\overline{14a}$	b)	8,10 - 6,75 (m, 60 H, $P-C_6H_5$ u. $B-C_6H_5$); 2,10 (t, 6 H, $N-CH_3$).
$\overline{10b}$	e)	7,43 - 6,53 (m, $P-C_6H_5$ u. $N-C_6H_5$).
$\overline{11b}$	b)	7,67 - 6,50 (m, $P-C_6H_5$, $N-C_6H_5$ u. C_6H_6).
$\overline{11b'}$	b)	8,07 - 6,67 (m, etwa 46 H, $P-C_6H_5$ u. $N-C_6H_5$); 6,50 (m, etwa 4 o-H, $P-C_6H_5$); 3,67, 1,77 (C_4H_8O , Integration ungenau).
$\overline{12b}$	b)	7,65 - 6,65 (m, $P-C_6H_5$, $N-C_6H_5$ u. $B-C_6H_5$).
$\overline{12b'}$	c)	7,82 - 6,77 (m, 46 H, $P-C_6H_5$ u. $N-C_6H_5$); 6,22 (m, 4 o-H, $P-C_6H_5$); 3,20 (s, 6 H, CH_3OH).
$\overline{14b}$	b)	7,75 - 6,77 (u, 66 H, $P-C_6H_5$, $N-C_6H_5$ u. $B-C_6H_5$); 6,20 (m, 4 o-H, $P-C_6H_5$).
$\overline{10c}$	c)	7,65 (m, 20 H, $P-C_6H_5$); 7,10, 6,96, 6,83, 6,68 (AA'BB'-Signale, 4 H, $N-C_6H_4-CH_3$); 2,26 (s, 3 H, $N-C_6H_4-CH_3$).
$\overline{11c}$	b)	7,47 (mc, 58 H, $P-C_6H_5$ u. C_6H_6); 6,97, 6,80, 6,48, 6,33 (AA'BB'-Signale, 8 H, $N-C_6H_4-CH_3$); 2,00 (s, 6 H, $N-C_6H_4-CH_3$).

Fortsetzung der Tab. 17 nächste Seite

Tab. 17. Fortsetzung

$\begin{smallmatrix} 12c \\ \hline \hline \hline \end{smallmatrix}$	b)	7,67 - 6,70 (m, 60 H, P-C ₆ H ₅ u. B-C ₆ H ₅); 6,63, 6,51, 6,37, 6,25 (AA'BB'-Signale, 8 H, N-C ₆ H ₄ -CH ₃); 2,07 (m, 6 H, N-C ₆ H ₄ -CH ₃).
$\begin{smallmatrix} 13c \\ \hline \hline \hline \end{smallmatrix}$	b)	7,92 - 6,80 (m, 52 H, P-C ₆ H ₅ u. C ₆ H ₆); 6,72, 6,57, 6,12, 5,95 (AA'BB'-Signale, 8 H, N-C ₆ H ₄ -CH ₃); 1,92 (m, 6 H, N-C ₆ H ₄ -CH ₃).
$\begin{smallmatrix} 14c \\ \hline \hline \hline \end{smallmatrix}$	b)	7,85 - 6,95 (m, 60 H, P-C ₆ H ₅ u. B-C ₆ H ₅); 6,78, 6,61, 6,16, 6,02 (AA'BB'-Signale, 8 H, N-C ₆ H ₄ -CH ₃); 1,98 (m, 6 H, N-C ₆ H ₄ -CH ₃).

a) interner Standard TMS;

b) in CD₂Cl₂

c) in CDCl₃

d) in CD₃OD

e) in C₆D₆

gelösten Methanol-Solvat-Komplexen 11a", 13a' und 13b wird das an Cl^- koordinierte Methanol in Lösung vielfach freigesetzt. Dementsprechend beobachtet man in den Lösungen von 11a", 13a' und 13b allgemein die Signale des freien Methanols. Nur bei 13a' konnte noch ein Signal bei $\delta = 2,30$ festgestellt werden, das vermutlich den Methylprotonen des an Cl^- koordinierten Methanols zuzuordnen ist. Im Laufe der Zeit nimmt dieses Signal an Intensität ab, während das Signal der Methylprotonen des freien Methanols bei $\delta = 3,30$ zunimmt. Bei 11a" findet sich neben dem Methylsignal des freien Methanols noch ein entsprechendes bei $\delta = 2,16$, das dem iridiumkoordinierten Methanol zugeordnet werden kann.

Die Integrationswerte für das freigesetzte Solvatmethanol liegen allgemein unter den Erwartungen. Dieser Sachverhalt ist, wie zeitabhängige Messungen zeigen, in einem teilweisen H/D-Austausch zwischen CH_3OH und CDCl_3 begründet, der sich anscheinend nicht nur auf die polare OH-Gruppe beschränkt.

Für die N-Methylgruppen beobachtet man infolge Kopplung mit den beiden P-Atomen in erster Näherung ein Triplett [$^3J(\text{P-H}) = 5 \text{ Hz}$], während für die übrigen Protonensignale infolge der komplexen Signalstruktur keine Kopplungen angegeben werden können.

III. KAPITEL

Hydridoiridium(III)-Komplexe des N,N-Bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin

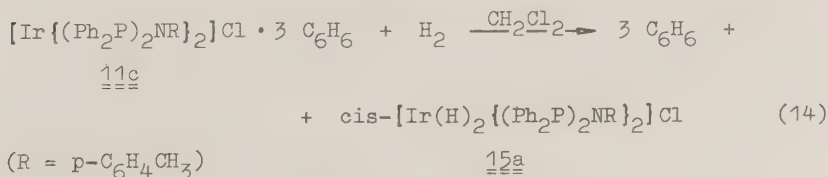
1. Einleitung

Hydridoiridium(III)-Komplexe mit tertiären Phosphin- und Arsin-Liganden sind lange bekannt [55 - 61], ebenso mit chelatisierenden ditertiären Phosphinliganden [27, 29, 39, 62 - 64]. Im folgenden wird über Hydridoiridium-Komplexe des Diphosphinoamins N,N-Bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ [45] berichtet [65].

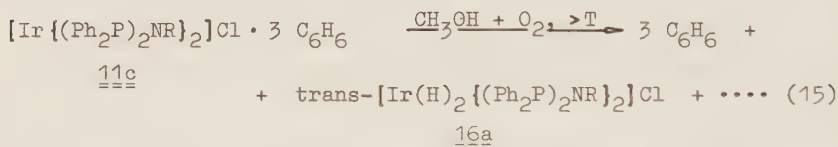
2. Präparative Ergebnisse

2.1 Darstellung von cis-[Ir(H) $_2$ {(Ph $_2$ P) $_2$ N-p-C $_6$ H $_4$ CH $_3$] $_2$]X
(X = Cl • CH $_2$ Cl $_2$, BPh $_4$), trans-[Ir(H) $_2$ {(Ph $_2$ P) $_2$ N-
p-C $_6$ H $_4$ CH $_3$] $_2$]X (X = Cl • 0,5 CH $_2$ Cl $_2$, BPh $_4$) und trans-
[Ir(H)(Cl){(Ph $_2$ P) $_2$ N-p-C $_6$ H $_4$ CH $_3$] $_2$]BPh $_4$.

Leitet man Wasserstoff in eine Lösung von [Ir{(Ph $_2$ P) $_2$ NR} $_2$]Cl • 3 C $_6$ H $_6$ (R = p-C $_6$ H $_4$ CH $_3$) (11c) in CH $_2$ Cl $_2$, so ändert sich die Farbe von orange nach farblos und man erhält cis-[Ir(H) $_2$ {(Ph $_2$ P) $_2$ NR} $_2$]Cl (15a) [Gl. (14)].

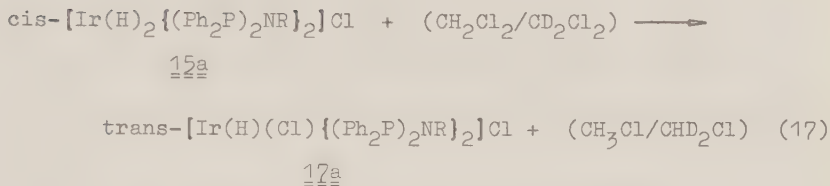
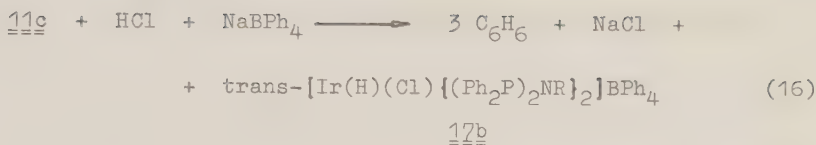


Erhitzt man 15a 2 h in CH_2Cl_2 unter Rückfluß, so wandelt es sich vollständig in $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl}$ (16a) um. 16a wird auch erhalten, wenn man 11c, in CH_3OH gelöst, 4 - 5 Tage unter Rückfluß erhitzt und anschließend bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung Sauerstoff durchleitet [Gl. (15)]. Die Verbindungen 15a bzw. 16a enthalten nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 , wie analytisch und thermogravimetrisch nachgewiesen werden konnte, 1 bzw. 1/2 Mol CH_2Cl_2 .



Die Umsetzung von 15a bzw. 16a mit NaBPh_4 in Methanol liefert die entsprechenden BPh_4 -Salze $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$ (15b) bzw. $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$ (16b).

Leitet man HCl in eine Lösung von 11c in CH_3OH und gibt anschließend festes NaBPh_4 zu, so erhält man $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$ (17b) [Gl. (16)]. $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl}$ (17a) ist aus 11c mit HCl nicht analysenrein erhältlich, da vermutlich wechselnde Mengen HCl an Cl^- angelagert werden. Jedoch konnte die Bildung von 17a aus 15a durch H/Cl -Austausch mit dem Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei gleichzeitiger cis-trans-Umlagerung [Gl. (17)] durch ^{31}P -NMR-Messungen (siehe dort) wahrscheinlich gemacht werden.



3. Leitfähigkeiten

Die Leitfähigkeiten der Verbindungen wurden in CH_3OH (Chloride) bzw. CH_2Cl_2 (Tetraphenylborate) gemessen und weisen 15 - 17 als 1:1-Elektrolyte aus (Tab. 18).

Tab. 18. Leitfähigkeiten der Verbindungen 15a, b, 16a, b und 17b

Verbindung	Verdünnung v (l mol^{-1})	μ ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
<u>15a</u> a)	3326	45,20
<u>15b</u> b)	4964	37,23
<u>16a</u> a)	4723	44,90
<u>16b</u> b)	2235	33,80
<u>17b</u> b)	2053	35,73

a) in Methanol (22 °C); b) in CH_2Cl_2 (22 °C)

4. Spektroskopische Untersuchungen

4.1 Schwingungsspektren

Die charakteristischen IR- und Raman-Banden der cis-Hydridoiridium(III)-Komplexe 15a, b sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 19, die von 16a, b und 17b in Tab. 20 zusammengestellt. Bezüglich der Zuordnung der substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungen kann auf die Literatur verwiesen werden [45 - 47, 50, 51].

Die Hydridwasserstoffe in den Verbindungen 15a, b, 16a, b und 17b geben sich durch Banden im Bereich von 1780 - 2210 cm^{-1} zu erkennen. In den IR-Spektren von 15a, b finden sich jeweils eine breite Bande mittlerer Intensität bei ca. 2090 cm^{-1} mit einer Schulter bei ca. 2060 cm^{-1} . Das Auftreten zweier (IrH)-Valenzschwingungen entspricht den Erwartungen für cis-Dihydrido-Verbindungen [27, 29, 66 - 68]. In den Ramanspektren von 15a, b wird jeweils nur eine Bande mit sehr schwacher Intensität beobachtet (Tab. 19).

Das Vorliegen einer trans-Anordnung der Hydridwasserstoffe in 16a, b (Punktgruppe C_{2h} , Abb. 12) kann aus den IR- und Raman-Spektren eindeutig gefolgert werden. Im IR-Spektrum von 16a (Tab. 20) findet sich die $\nu(\text{IrH})$ -Valenzschwingung bei 1788 cm^{-1} als sehr starke Bande (B_u), welche im Raman-Spektrum keinen Gegenpart hat. Umgekehrt fehlt die Ramanaktive $\nu(\text{IrH})$ -Bande bei 2077 cm^{-1} (A_g) im IR-Spektrum völlig (Abb. 13). Ähnliche Verhältnisse

Tab. 19. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) a) von $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{H})_2\text{-}\{\text{(Ph}_2\text{P)}_2\text{NR}\}_2]\text{X}$ [X = $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\overline{15a}$), BPh_4 ($\overline{15b}$); R = $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$]

Zuordnung	$\overline{15a}$		$\overline{15b}$	
	IR b)	Raman c)	IR b)	Raman c)
$\nu(\text{IrH})$ (A + B)	2085 m, br ^{d)} 2065 Sch	2084 s, br ^{e)}	2090 m, br ^{e)} 2070 Sch	2098 ss, br
X-sens. q [$\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$]	1226 st	1230 m	1227 st	1229 m
X-sens. q [P-Ph]	1100 sst	1100 m	1099 sst	1104 m-st
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	955 m 940 st		952 m 939 m-st	
X-sens. r [$\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$]	898 sst		898 sst	
$\delta(\text{IrH})$	802 s ?			
$\nu_{\text{s}}(\text{NP}_2)$	609 s-m		615 m	
		571 s-m		570 s-m

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50]; b) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert; c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen; d) Halbwertsbr. ca. 60 cm^{-1} ; e) Halbwertsbr. ca. 50 cm^{-1} .

Tab. 20. Charakteristische IR- und Raman-Banden (cm^{-1}) a) von $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{X}$
 $[\text{X} = \text{Cl} \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ (16a)}, \text{BPh}_4 \text{ (16b)}]$ und $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4 \text{ (17b)}$
 $(\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$

Zuordnung	16a ===			16b ===			17b ===					
	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)
$\nu(\text{IrH})$												
$\nu(\text{IrH}) \text{ A}_g$			2077 m				2078 s-m		2200 m		2204 s	
$\nu(\text{IrH}) \text{ B}_u$		1788 st				1788 st						
X-sens. q [N-C ₆ H ₄ CH ₃]		1229 m-st	1237 m			1230 m-st	1243 s-m		1221 st		1230 m	
X-sens. q [P-Ph]		1100 st	1108 m			1102 sst	1107 m		1098 sst		1103 m	
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$			950 ss			950 Sch						
		940 st				942 st			939 st		946 ss	
X-sens. r [N-C ₆ H ₄ CH ₃]		898 st				901 sst			900 sst			

Fortsetzung der Tab. 20 nächste Seite

Tab. 20. Fortsetzung

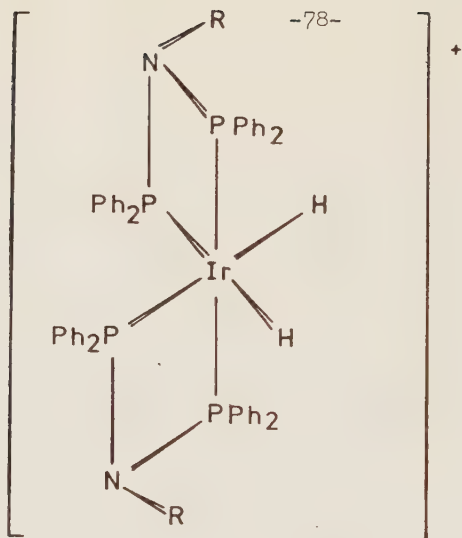
Zuordnung	<u>16a</u>		<u>16b</u>		<u>17b</u>			
	IR	b)	Raman	c)	IR	b)	Raman	c)
$\delta(\text{IrH})$	823	s			829	s		
$\nu_s(\text{NP}_2)$	609	s-m			613	s-m		
			581	m			578	s-m
$\nu(\text{IrCl})$							299	s-m
							572	m

Abkürzungen: wie Tab. 2.

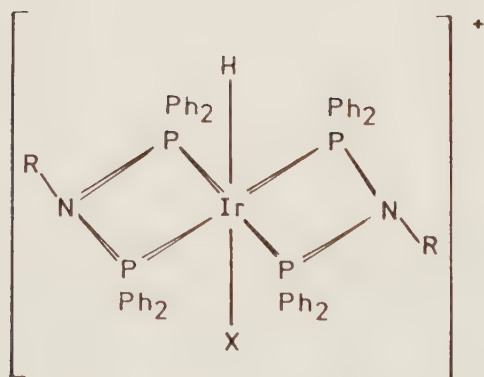
a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur [46, 50].

b) Oberhalb 650 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 650 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.



15a, 15b



16a, 16b; X = H

17b; X = Cl

Abb. 12. Strukturvorschläge für die Kationen von 15a, b,
16a, b und 17b

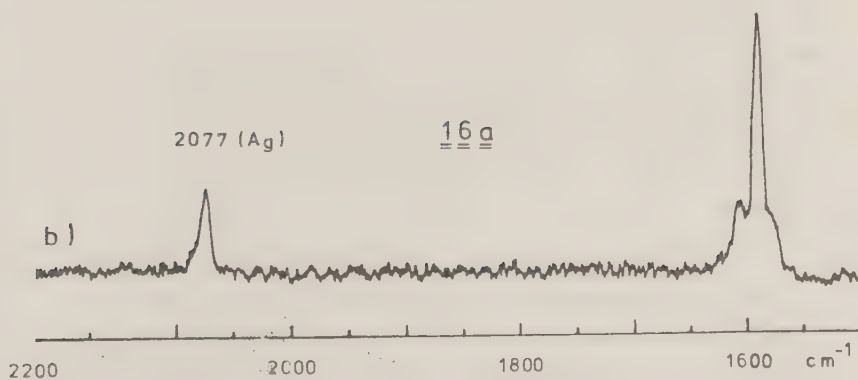
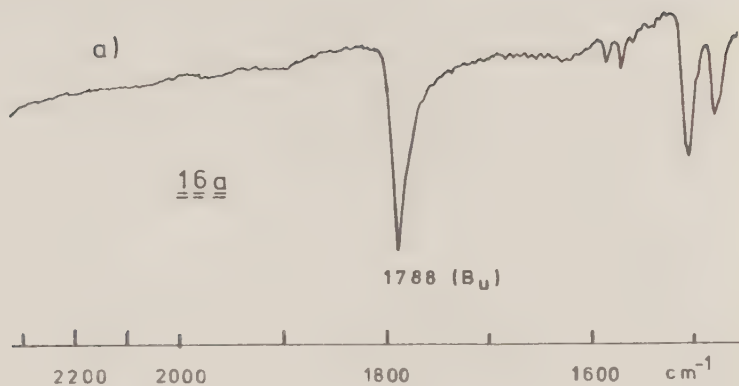


Abb. 13. Schwingungsspektren von 16a; a) IR-Spektrum,

b) Ramanspektrum, im Bereich von ca. 2200 - 1500 cm^{-1}

liegen bei 16b vor, das Banden bei 1788 cm^{-1} (IR, B_u) und 2078 cm^{-1} (R_a , A_g) zeigt. Dementsprechend gilt für 16a und 16b das Alternativverbot, das eine trans-Stellung der Hydridwasserstoffe beweist.

Die hohe Lage der $\nu(\text{IrH})$ im IR-Spektrum von 17b (2200 cm^{-1}) macht eine trans-Stellung des Wasserstoffs zum Chlor wahrscheinlich [29, 62, 66, 68]. Im Raman-Spektrum wird diese Bande mit sehr schwacher Intensität beobachtet.

Die $\delta(\text{IrH})$ der Verbindungen 15a, b, 16a, b geben sich teilweise nur im IR-Spektrum als schwache Banden zu erkennen. Im Raman-Spektrum konnten die entsprechenden Schwingungen nicht aufgefunden werden. Für 17b läßt sich weiterhin die $\nu(\text{IrCl})$ in eindeutiger Weise zuordnen. Die Bandenlage stimmt mit Literaturdaten gut überein [26, 68].

Die substituentenabhängigen Schwingungen X-sens. q [$\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$] und X-sens. q [P-Ph] [51] sind bei 15 - 17, im Vergleich zum freien Liganden (X-sens. q [$\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$]: 1210 sst , [P-Ph]: 1087 st), um etwa $10 - 20\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$ -Banden bleiben im Vergleich zum freien Liganden (940 m) nahezu lagekonstant, nehmen aber deutlich an Intensität zu.

4.2 ^{31}P -Kernresonanzspektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Eine Zusammenstellung findet sich in Tab.

21. Als externer Standard diente 85-proz. H_3PO_4 .

Die aufgrund IR- und Raman-spektroskopischer Daten für 15 - 17 gemachten Strukturvorschläge (Abb. 12) werden durch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigt. Für 15a und 15b wird entsprechend einer cis-Anordnung der Hydridwasserstoffe in erster Näherung ein A_2B_2 -Spektrum erhalten (Abb. 14) [69 - 71]. Ein in den Spektren von 15a bzw. 15b bei etwa $\delta = -41,5$ ppm auftretendes Signal ist auf eine bereits während der Messung bei Raumtemperatur einsetzende cis-trans-Umlagerung (15a, b $\rightleftharpoons$ 16a, b) zurückzuführen. Weiterhin beobachtet man jeweils ein Signal bei etwa $-34,6$ ppm, das, wie ein Spektrenvergleich zeigt, dem in 17a, b enthaltenen trans- $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]$ -Kation zuzuordnen ist. Es ist anzunehmen, daß dieses durch Reaktion der cis-Dihydride 15a, b mit dem Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ unter H/Cl-Austausch entsprechend Gl. (17) gebildet wird.

Die trans-Anordnung der H-Atome in den Verbindungen 16a, b gibt sich $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch je ein Singulett bei $\delta = -41,63$ ppm bzw. $\delta = -41,54$ ppm zu erkennen (Tab. 21), entsprechend der chemischen Äquivalenz aller P-Atome.

Bei selektiver Entkopplung der Phenylprotonen werden in 15a, b die Signale der P-Atome wegen der zusätzlichen Wechselwirkung mit den Hydridwasserstoffen zu breiten Multipletts aufgespalten. Führt man mit 16a, b ebenfalls eine

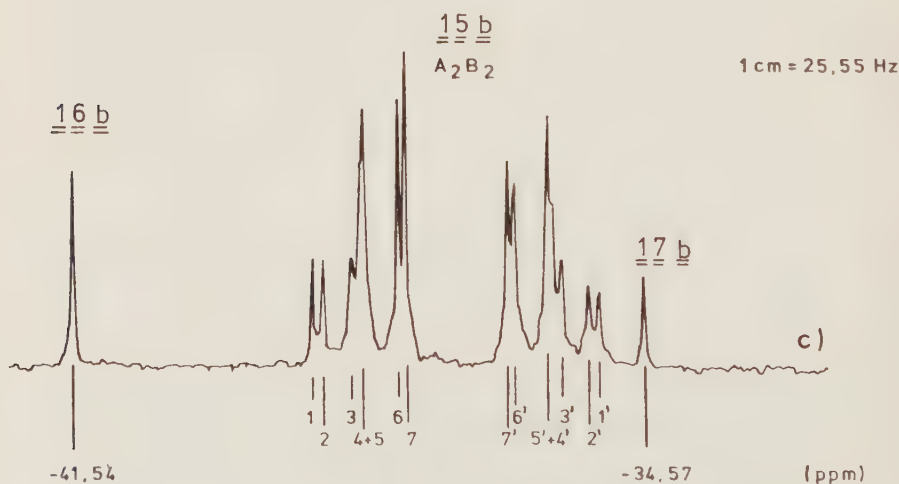
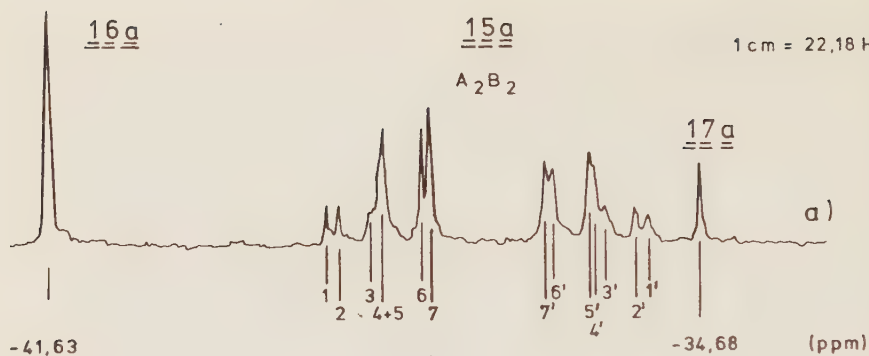


Abb. 14. ^{31}P -NMR-Spektren von 15a a) bei vollständiger ^1H -Entkopplung, b) bei selektiver Phenylprotonenentkopplung, und 15b c) bei vollständiger ^1H -Entkopplung

Tab. 21. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren der Verbindungen 15a, b
16a, b und 17b

Verbindung ^{a)}	δ ^{31}P (ppm)
<u>15a</u>	-38,62 (1); -38,49 (2); -38,15 (3); -38,01 (4 + 5); -37,60 (6); -37,52 (7); -36,32 (7'); -36,24 (6'); -35,85 (5'); -35,79 (4'); -35,68 (3'); -35,36 (2'); -35,22 (1'); (A_2B_2).
<u>15b</u>	-38,54 (1); -38,41 (2); -38,09 (3); -37,94 (4 + 5); -37,52 (6); -37,45 (7); -36,22 (7'); -36,13 (6'); -35,73 (5' + 4'); -35,58 (3'); -35,24 (2'); -35,11 (1'); (A_2B_2).
<u>16a</u>	-41,63 (s)
<u>16b</u>	-41,54 (s)
<u>17b</u>	-34,57 (s)

Negative δ -Werte bei Tieffeldverschiebung.

a) Lösungsmittel $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (1:1).

selektive Entkopplung der Phenylprotonen durch, so werden die Singulettts bei -41,63 bzw. -41,54 ppm durch die beiden trans-ständigen Hydridwasserstoffe zu Tripletts aufgespalten (Abb. 14) [$\text{J}(\text{PH}) = \text{ca. } 9,5 \text{ Hz}$].

Für den trans-Komplex 17b wird entsprechend 4 äquivalenten P-Atomen nur ein Singulett bei $\delta = -34,57 \text{ ppm}$ erhalten. Werden von den H-Atomen die der Phenylgruppen selektiv entkoppelt, so spaltet obiges Signal durch Kopplung mit dem

Hydridwasserstoff zum Duplett auf. Hierdurch wird ebenfalls die trans-Stellung des Chlors zum Hydridwasserstoff belegt [39].

4.3 ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen neben den Signalen der P-Ph-, B-Ph-, $\text{N-C}_6\text{H}_4$ - und $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ -Gruppierungen (siehe Tab. 17) [51] jeweils weitere Signale in Bereich der Hydridwasserstoffe (Tab. 22). In den Spektren von $\text{cis-}[\text{Ir}(\text{H})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-NR}\}_2]\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (15a), BPh_4 (15b)] geben sich die hydridischen H-Atome durch zwei breite Multipletts im Bereich von $\delta = -10$ bis -13 ppm zu erkennen, wobei die starke Aufspaltung der Signale durch trans-Kopplung mit den Phosphoratomen [$J(\text{PH})_{\text{trans}} \sim 130$ Hz, [72]] zustande kommt. Die weitere Verbreiterung der Signale zu Multipletts wird durch $(\text{PH})_{\text{cis}}$ - und $(\text{HH})_{\text{cis}}$ -Kopplungen, die nicht aufgelöst werden konnten, bewirkt.

Ebenso spalten die Ir-H-Signale der trans-Hydrido-Verbindungen 16a, b und auch von 17b durch Kopplung mit den äquatorialen P-Atomen zu Quintetts [62] auf. Die Kopplungskonstanten $J(\text{PH})_{\text{cis}}$ liegen im Bereich von ~ 14 Hz [72].

Tab. 22. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen $\underline{15a}$, $\underline{b}$, $\underline{16a}$, $\underline{b}$ und $\underline{17b}$

Verbindung	$\delta(\text{B-C}_6\text{H}_5)$ u. $(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ ppm	$\delta(\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$ ppm	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$ ppm	$\delta(\text{Ir-H})$ ppm	J (PH) Hz
$\underline{15a}$	7,33 (mc)	5,95 6,08 6,54 6,68	AA'BB'	-10,55 (m) -12,70 (m)	129 b)
$\underline{15b}$	6,93 - 8,00 (mc)	6,08 6,23 6,70 6,85	AA'BB'	-10,40 (m) -12,60 (m)	132 b)
$\underline{16a}$	7,40 (mc)	6,48 6,60 6,80 7,00	AA'BB'	-8,45 (q)	~14 c)

Fortsetzung der Tab. 22 nächste Seite

Tab. 22. Fortsetzung

Verbin- dung	$\delta(\text{B-C}_6\text{H}_5)$ u. $(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ ppm	$\delta(\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-OH}_3)$ ppm	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}_3)$ ppm	$\delta(\text{Ir-H})$ ppm	$J(\text{PH})$ Hz
16b a)	7,06 - 7,95 (m)	6,43 6,59 6,88 6,98	2,10 (s)	-8,25 (q)	~ 14 c)
		AA'BB'			
17b a)	7,13 - 7,83 (mc)	6,63 6,78 6,93 7,03	2,20 (s)	-16,65 (q)	$\sim 13,5$ c)
		AA'BB'			

Abkürzungen: s = Singulett, q = Quintett, m = Multipllett, mc = zentriertes Multipllett.

a) in CD_2Cl_2 , interner Standard TMS.

b) $J(\text{PH})_{\text{trans}}$

c) $J(\text{PH})_{\text{cis}}$

IV. KAPITEL

Reaktionen des 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]-heptan mit VIIIb-Metall-Derivaten

1. Einleitung

Während Organocyclohexa-, -cyclopenta- und -cyclotetraarsane (RAs)_n (R = organischer Rest, n = 6 - 4) [73 - 76], deren organische Substituenten sich allgemein in cis- und trans-Positionen [77 - 79] befinden, bereits länger bekannt sind, gelang es mit der Synthese des ersten all-cis-Organocyclotriarsans CH₃C(CH₂As)₃ (18) [80], diese Reihe nach unten hin zu vervollständigen. Im Gegensatz zu obigen Organocyclopolyarsanen, welche bei der Komplexbildung mit Metallcarbonylen meist chelatartig mehrzählig reagieren [73, 74] und verschiedentlich Ringöffnungs-, -abbau- und -erweiterungsreaktionen [73, 74, 81 - 84] eingehen, wirkt 18 in den bisher bekannt gewordenen Komplexen [30, 85, 86] gegenüber dem metallischen Zentrum als einzähniger Ligand. Lediglich für [Mo(CO)₄CH₃C(CH₂As)₃]_n (n = 2) [86] ist eine metallverbrückende Wirkungsweise von 18 anzunehmen.

Wie nun theoretische Berechnungen zeigten [87], sollte es aufgrund des As-As-Abstandes von 2,42 Å in 18 möglich sein, das intakte Arsendreiringsystem 18 an Cluster des Typs M₃(CO)₁₂ (M = Ru, Os) und Co₄(CO)₁₂ kappenförmig zu koordinieren (Abb. 15: A und B). Ähnliche Verbindungen sind in neuester Zeit mit "dreifüßigen" Liganden wie HC(PPh₂)₃ bekannt geworden [88]. Im folgenden wird über Versuche,

derartig substituierte Cluster-Komplexe zu synthetisieren, berichtet [89].

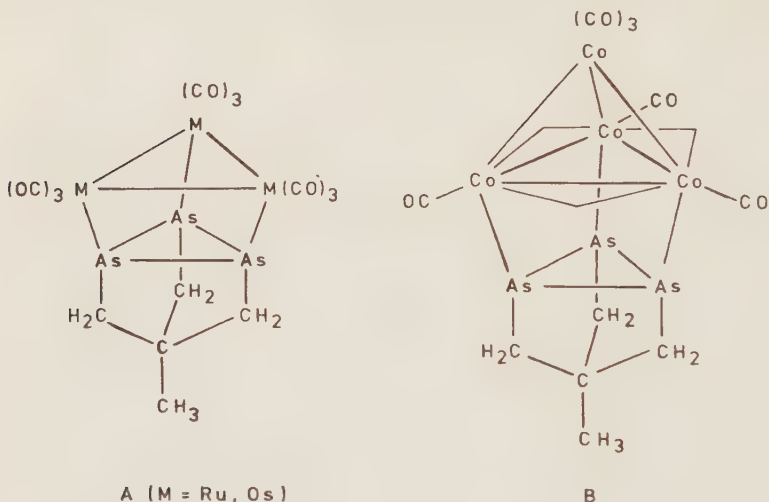


Abb. 15: Erwartete Komplexstrukturen. In B wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Brücken-CO-Gruppen weggelassen.

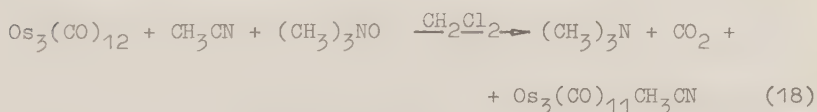
2. Präparative Ergebnisse

2.1 Die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ mit $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (M = Ru, Os), $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

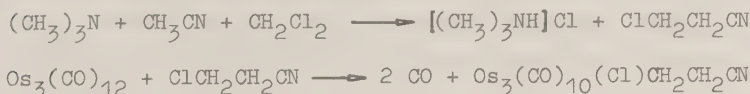
Setzt man 4-Methyl-1.2.6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2.6}]-heptan, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$, (18) mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ im Molverhältnis 1:1 um, so wird neben $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ ($n > 1$) (19) unumgesetztes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zurückerhalten. 19 läßt sich in

reiner Form darstellen, wenn man 18 und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ im Mol-verhältnis 3:1 in THF unter Rückfluß erhitzt. Aus der dunkelroten Reaktionslösung fällt nach 2 Tagen hellbraunes, völlig unlösliches 19 aus, das sich beim Trocknen dunkelbraun verfärbt. Die photochemische Reaktion von 18 mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in THF führt ebenfalls, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen, zur Bildung von 19. Hingegen zeigt sich $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ als zu wenig reaktiv und reagiert unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur unvollständig ab.

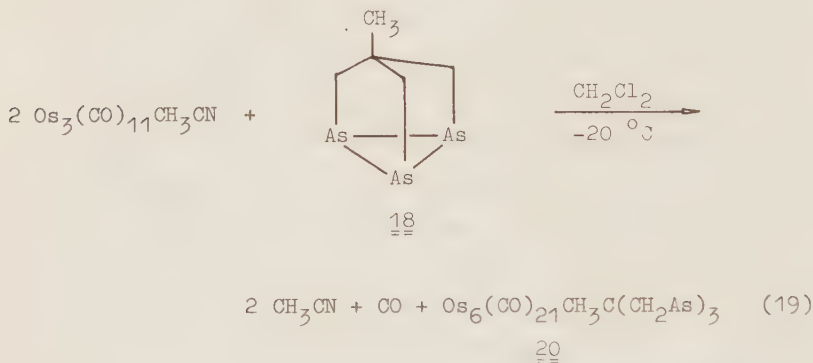
Eine neue Möglichkeit der CO-Substitution eröffneten Arbeiten von B. F. G. Johnson et al. [90] und G. Süß-Fink [91]. Durch Umsetzung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit Trimethylaminoxid und Acetonitril wird in Methylenchlorid unter sehr milden Reaktionsbedingungen entsprechend Gl. (18) zunächst $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CH}_3\text{CN}$ dargestellt *).



*) Es gibt ^1H -NMR-spektroskopische Hinweise dafür, daß bei der Reaktion (18) neben $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CH}_3\text{CN}$ u.U. ein chlorhaltiger Osmiumkomplex, vermutlich $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ [$\delta = 3,35$ (t, $J = 7$ Hz, CH_2CN); $0,98$ (t, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Os}$)] in geringen Mengen entstehen kann. Seine Bildung ist unbekannt. Folgende Entstehungsweise wäre denkbar.



Dieses wird sodann mit dem Organocyclotriarsan 18 bei -20°C in CH_2Cl_2 umgesetzt. Eine Weiterreaktion zu einem Cluster des Typs A (Abb. 15) schien möglich. Tatsächlich verläuft die Reaktion gemäß Gl. (19) zu 20, obwohl der Ligand 18 in einem über das Molverhältnis 1:1 hinausgehenden Überschuß eingesetzt wurde.



Die ziegelrote Verbindung 20 zeigt nur in THF eine geringe Löslichkeit. Für die Aufnahme von auswertbaren ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie eines FD-Massenspektrums war die Löslichkeit zu gering, ebenso für eine osmometrische Molmassenbestimmung. Lediglich im ^1H -NMR-Spektrum wurden ein breites und intensitätsschwaches Multiplett bei $\delta = 2,41$ Sch/2,27 (CH_2) und $\delta = 1,20$ (CH_3) ppm beobachtet.

Versuche, auf diesem Wege die zu 20 homologe Ru-Verbindung zu synthetisieren, führten nicht zum Erfolg. Hier wurde sofort, unter Spaltung der Ru-Ru-Bindungen, die dunkelbraune, unlösliche Verbindung 19 erhalten.

Wird die Reaktion (19) bei etwa 40 °C in CH₂Cl₂ bzw. THF durchgeführt, so bildet sich eine hellbraune, völlig unlösliche, wahrscheinlich polymere Substanz. Sie enthält vermutlich, analog 19, Os^{II}(CO)₄-Einheiten [IR: ν(CO): 2095 st, 2030 s, Sch, 2005 st, 1945 s, Sch], jedoch konnte die Substanz nie analysenrein erhalten werden.

Auch die Umsetzung von Co₄(CO)₁₂ mit (CH₃)₃NO und anschließender Reaktion mit 18 führte nicht zu einem Cluster vom Typ B (Abb. 15). Vielmehr entsteht eine tiefschwarze, unlösliche nicht analysenreine Verbindung, die ein IR-Spektrum zeigt, das dem der aus Co₂(CO)₈ und 18 dargestellten Verbindung [Co₂(CO)₆CH₃C(CH₂As)₃]_n (21) weitgehend ähnlich ist.

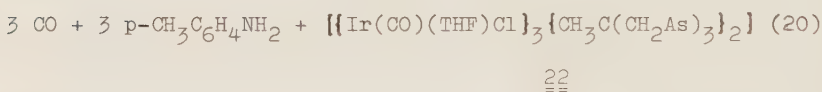
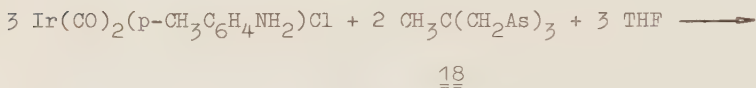
Da die Verbindungen 19 - 21 nahezu unlöslich sind, erfolgte ihre Charakterisierung im wesentlichen durch analytische Daten und die IR-Festkörperspektren.

2.2 Die Umsetzung von CH₃C(CH₂As)₃ mit Ir(CO)₂(p-CH₃C₆H₄-NH₂)Cl und [(μ-Cl)Ir(C₈H₁₂)]₂

Nachdem bei den Reaktionen von 18 mit M₃(CO)₁₂ (M = Ru, Os) und Co₄(CO)₁₂ teilweise ein Abbau der Metallcluster zu niedermolekularen Bruchstücken beobachtet wurde (ähnliche Reaktionen mit anderen Nucleophilen sind schon länger bekannt [92 - 94]), sollte nun versucht werden, ausgehend von niedermolekularen Metallcarbonylverbindungen Aufbaureaktionen zu Clustermolekülen durchzuführen.

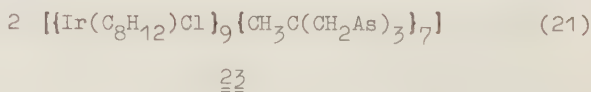
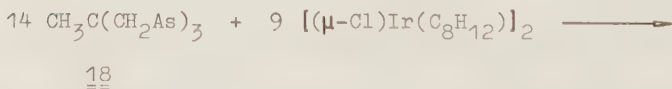
Setzt man 18 mit Ir(CO)₂(p-Toluidin)Cl (p-Toluidin = p-H₂NC₆H₄CH₃, 4-Methylbenzolamin) in THF im Molverhältnis

1:1 um, so beginnt sich sogleich ein brauner Niederschlag der unerwarteten analytischen Zusammensetzung $\{[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})\text{THF}]_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_2\}$ (22) zu bilden [Gl. (20)].



Das in 22 gebundene THF konnte analytisch, thermogravimetrisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden und wird erst bei Temperaturen oberhalb 200 °C abgegeben. 22 ist in allen gängigen Lösungsmittel unlöslich.

Zu einem ebenfalls völlig unlöslichen, braunen Produkt der Zusammensetzung $\{[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_9\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_7\}$ (C_8H_{12} = Cyclooctadien-1,5) (23) führte die Reaktion von 18 mit $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ im Molverhältnis 2:1 in THF [Gl. (21)].



2.3 Die Darstellung der dimeren Komplexe $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2$ und $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$

Setzt man analog Gl. (20) nun $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ und 18 in THF im Molverhältnis 3:2 um, so bildet sich überraschenderweise eine gelblich-braune Verbindung, die aufgrund der analytischen Zusammensetzung als $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (24a) zu formulieren ist. Sie ist in CH_2Cl_2 mit gelber Farbe nur mäßig löslich. Nach Abziehen des Methylenchlorids erhält man gelb-braunes $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2$ (24b). Die Löslichkeit von 24a in CH_2Cl_2 ist für eine osmotrische Molmassenbestimmung zu gering. Desgleichen ist von 24a nur ein ^1H -NMR-Spektrum mit einem stark verrauschten Untergrund zu erhalten. Die Multipletts des Solvat-Tetrahydrofurans konnten jedoch qualitativ nachgewiesen werden ($\delta = 1,83$ und $3,63$ ppm). Die Charakterisierung mußte sich daher im wesentlichen auf analytische Daten und die Festkörper-IR- und -Raman-Spektren beschränken. Letztere deuten auf einen dimeren Bau hin. 24a, b zeigen in CH_2Cl_2 keine Leitfähigkeit.

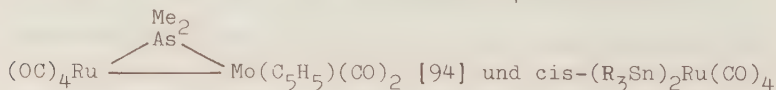
Die Umsetzung von 18 mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ im Molverhältnis 1:1 in THF führt zu einem in CH_2Cl_2 mäßig löslichen Produkt der Zusammensetzung $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (25). Der Solvensgehalt wurde analytisch, thermogravimetrisch und IR-spektroskopisch bestätigt. Der dimere Bau von 25 folgt aus der Molmassenbestimmung in Methylenchlorid. Allerdings dürfte aufgrund der etwas zu niedrig gefundenen Molmassen

das THF in Lösung abdissoziieren. Ähnliche Verbindungen des Nickels und Platins sind bereits länger bekannt [95 - 97].

3. Spektroskopische Untersuchungen

Die Verbindungen wurden soweit möglich durch ihre Festkörper-IR- und -Raman-Spektren charakterisiert. Von den dunkelgefärbten Verbindungen 19 und 21 konnten infolge ungenügender Streuung im Laserlicht keine Raman-Spektren aufgenommen werden. Bei 20 konnte nur der Bereich von 50 - 650 cm^{-1} Raman-spektroskopisch untersucht werden, da die Verbindung sich allmählich im Laserlicht zersetzt. Die charakteristischen Schwingungsbanden von 19 - 21 finden sich mit ihren Zuordnungen in Tab. 23.

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von 19 (Tab. 23) treten etwa 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben auf, als man sie für einfache Substitutionsprodukte des Typs $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ (R = org. Rest) bisher beobachtet hat [98 - 101]. Gegen die Formulierung von 19 als monomeres $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ spricht auch die Tatsache, daß 19 in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, während die monomeren $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ -Komplexe sich teilweise sogar in aliphatische Kohlenwasserstoffe lösen. Die Unlöslichkeit von 19 deutet daraufhin, daß die Verbindung eine polymere Struktur besitzt (Abb. 16). Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden entspricht nahezu denen der $\text{cis-Ru}(\text{CO})_4$ -Einheiten in



[102]. Die für $\text{cis-Ru(CO)}_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder (Punktgruppe C_{2v}) zu erwartenden 4 $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2 A_1 + B_1 + B_2$) sind im IR-Spektrum von 19 nicht alle eindeutig aufgelöst (Tab. 23), demgemäß kann im polymeren $[\text{Ru(CO)}_4\text{-CH}_3\text{C(CH}_2\text{As)}_3]_n$ (19) eine Struktur mit $\text{cis-Ru(CO)}_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder nicht mit absoluter Sicherheit postuliert werden. Wegen der großen Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2085 cm^{-1} erscheint aber eine polymere Struktur mit $\text{trans-Ru(CO)}_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder (Abb. 16, lokale Symmetrie näherungsweise D_{4h} bzw. erniedrigt nach C_{2h}) unwahrscheinlich, da diese Bande dann eigentlich IR-verboden sein sollte, bzw. im IR-Spektrum nur mit sehr geringer Intensität auftreten sollte. Im übrigen sind die Konturen der $\nu(\text{CO})$ -Banden von 19 (Abb. 17) mit denen der $\text{Os(CO)}_4(\text{HgX})_2$ -Komplexe ($X = \text{Cl, Br, I}$) [103] nahezu identisch. Aufgrund der Unlöslichkeit von 19 und der spektroskopischen Ergebnisse besitzt der Strukturvorschlag A (Abb. 16) für 19 die größte Wahrscheinlichkeit. Es ist anzunehmen, daß in 19 formal Ru(II) vorliegt und bei der Synthese von 19 $\text{CH}_3\text{C(CH}_2\text{As)}_3$ (18) oxidativ an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ addiert wurde. Für ein teilweise noch intaktes Arsengerüst des Käfigliganden 18 in 19 spricht das Massenspektrum von 19. Es zeigt, wenn auch nur mit geringer Intensität, das Molekülion von 18 und seine Folgefragmente. Bemerkenswerterweise werden keine Ru- und CO-haltigen Bruchstückionen beobachtet, da die Verbindung sich nicht unzersetzt verdampfen ließ.

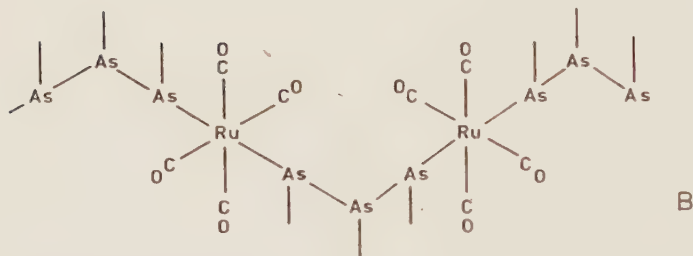
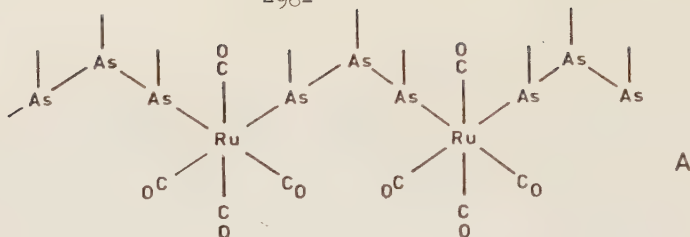


Abb. 16: Strukturvorschläge für $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$.

Das Organogerüst von 18 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

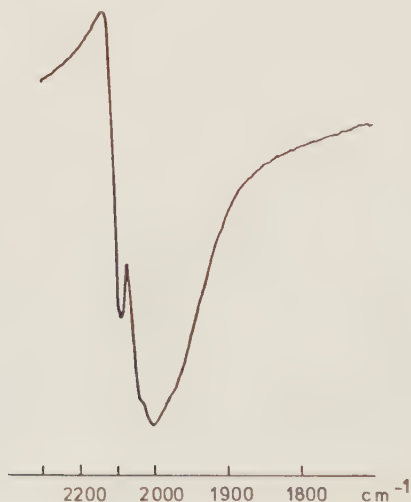


Abb. 17: IR-Spektrum (fest/KBr) von $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (19) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich.

Tab. 23. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ ($\underline{12}$), $\text{Os}_6(\text{CO})_{21}\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ ($\underline{20}$), $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CH}_3\text{CN}$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ ($\underline{21}$)

Zuordnung	$\underline{19}$		$\underline{20}$		$\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CH}_3\text{CN}$		$\underline{21}$	
	IR (KBr)	IR (KBr)	IR (KBr)	IR (THF)	Ra (fest)	IR (KBr)	Ra (fest)	IR (KBr)
$\nu(\text{CN})$							2154 m-st	
$\nu(\text{CO})$	2085 m-st	2125 m-st	2130 s-m				2132 s	2025 m-st, Sch
	2030 Sch	2112 m-st	2115 s			2105 m-st	2119 s	1965 sst, br
	2000 sst	2084 st	2085 s-m			2090 Sch	2090 s	1940 s, Sch
	1975 s, Sch	2065 st	2060 s-m			2060 st	2077 m	
		2040 st	2041 m			2040 st	2056 m	
		2025 Sch	2030 m			2025 st	2027 m	
		2008 st	2019 s					
		1998 st	2003 s-m			2000 st	2006 m	
		1987 st	1995 m			1985 st	1989 s	
		1971 st	1980 m-st					

Fortsetzung der Tab. 23 nächste Seite

Tab. 23. Fortsetzung

Zuordnung	$\underline{19}$		$\underline{20}$		$\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CH}_3\text{CN}$		$\underline{21}$	
	IR (KBr)	IR (KBr)	IR (KBr)	IR (THF)	Ra (fest)	IR (KBr)	Ra (fest)	IR (KBr)
$\nu(\text{CO})$			1963 Sch	1967 st		1965 st		
			1935 m-st	1931 m		1945 Sch		
$\delta(\text{MCO})$	570 m-st		620 Sch		607 s		613 s	548 st
	550 m		597 st					515 st
und			587 st		590 s		590 m	
			577 st				575 Sch	
$\nu(\text{MC})$			560 st		565 s			
			543 m		544 m		545 st	
					530 s		530 Sch	
	510 s		493 m		489 s		500 s	480 m
	475 s				479 s		481 s	
					458 s-m		468 m	

Fortsetzung der Tab. 23 nächste Seite

Tab. 23. Fortsetzung

Zuordnung	19	20	Os ₃ (CO) ₁₁ CH ₃ CN		21
	IR (KBr)	IR (KBr)	IR (THF)	Ra (fest) IR (KBr)	Ra (fest) IR (KBr)
ν(MC)	435 s-m	447 m		447 s	
	395 s			437 s	
		415 m-st		423 s	
ν(AsAs)				358 m-st	
ν(OsAs)				339 s	
				322 s	
				308 s	
ν(OsOs)				198 m-st	218 m a)
				163 st	171 sst a)

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

a) ν(OsOs) im Ra-Spektrum von Os₃(CO)₁₂: 158 (m) und 116 (st) cm⁻¹.

Ein Vergleich des im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sehr bandenreichen IR-Spektrums von $\text{Os}_6(\text{CO})_{21}\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (20) mit dem IR- und Raman-Spektrum von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CH}_3\text{CN}$ (Tab. 23) zeigt an, daß 20 ebenfalls die $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ -Gruppe enthält. Allerdings deuten kurzwellige Verschiebung und Intensitätszunahme der beiden höchstgelegenen $\nu(\text{CO})$ -Banden auf eine oxidative Veränderung des $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ -Gerüsts hin [103 - 105], wenn auch ansonsten Teile des $\nu(\text{CO})$ -Spektrums von 20 weitgehend mit den $\nu(\text{CO})$ -Banden der reinen Substitutionsprodukte des Typs $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{ER}_3$ (E = P, As; R = organische Reste) übereinstimmen [106 - 108]. Das Auftreten intensiver $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2084 und 2008 cm^{-1} macht das zusätzliche Vorliegen einer $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ -Gruppierung wahrscheinlich [104, 107]. Dementsprechend wird für 20 die Struktur A (Abb. 18) vorgeschlagen, wenn auch die Struktur eines reinen Substitutionsproduktes (B, Abb. 18) mit äquatorial koordiniertem Arsen [88, 109] nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Allerdings sollte dann im Massenspektrum von 20 das Molekülion des intakten Käfigs 18 mit großer Intensität auftreten [30, 73, 74]. Tatsächlich beobachtet man im Massenspektrum des nicht unzersetzt verdampfenden 20 das Molekülion von 18 nur mit schwacher Intensität. Die Lagen der $\nu(\text{OsC})$ -, $\nu(\text{OsOs})$ - und $\delta(\text{OsCO})$ -Banden entsprechen den Erwartungen für Komplexe des Typs $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2$ [106].

Das Raman-Spektrum konnte infolge Zersetzung von 20 im Laserlicht nur im Bereich von 650 - 50 cm^{-1} vermessen werden. Bemerkenswert erscheint die hohe Lage der $\nu(\text{As}_3)$ -Bande bei 358 cm^{-1} . Sie ist im Vergleich zum freien Liganden

um ca. 50 cm^{-1} kurzweilig verschoben. In den bisher bekannt gewordenen Komplexen von 18 tritt diese Schwingung maximal um ca. 20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben auf [30, 85, 86].

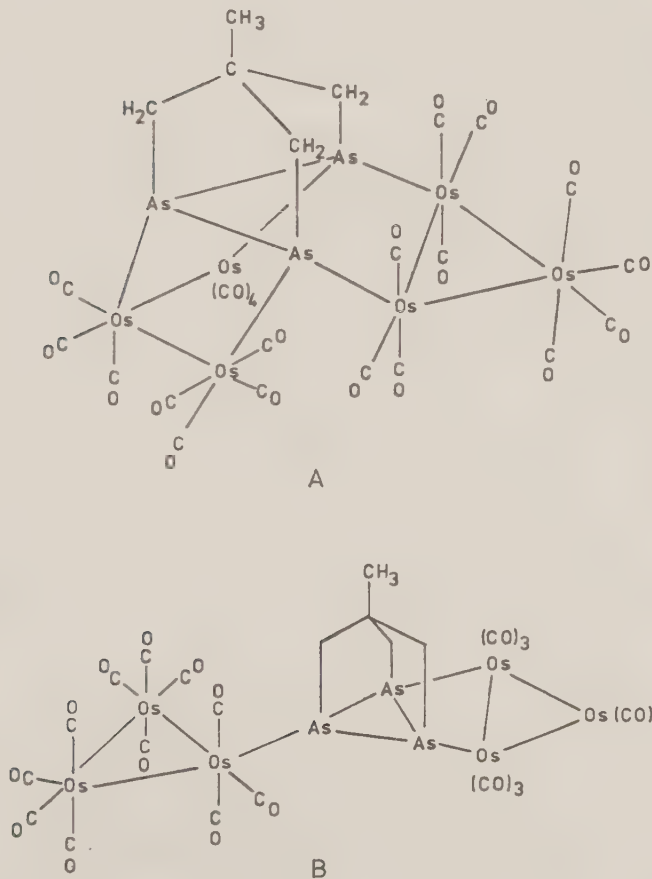
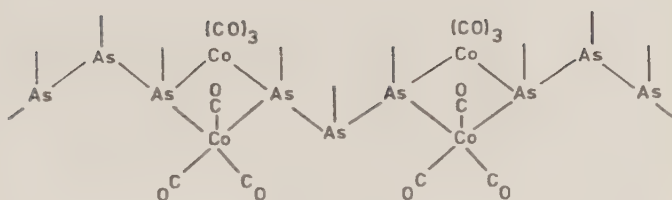


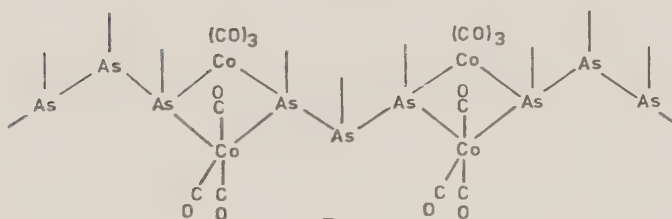
Abb. 18: Strukturvorschläge für $\text{Os}_6(\text{CO})_{21}\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (20).

Das IR-Spektrum des aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 18 dargestellten völlig unlöslichen und daher vermutlich polymeren $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (21) zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 23) das Vorliegen von $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten an [110 - 114]. Die Verbindung ist CO-brückenfrei, da 21 im Bereich von 1850 - 1750 cm^{-1} keine Absorptionen aufweist. Die Zuordnung der $\delta(\text{CoCO})$ im Schwingungsbereich unterhalb 600 cm^{-1} kann als sicher angesehen werden. Zwischen den Strukturen (A), mit fac- $\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}_2$ -Gruppen, und (B), mit mer- $\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}_2$ -Einheiten (Abb. 19), ist schwingungsspektroskopisch nicht zu unterscheiden, da in beiden Fällen die Koordinationspolyeder in etwa (die Käfiggerüste könnten auch abwechselnd nach oben und unten orientiert sein; Abb. 19) C_s -Symmetrie besitzen. Modellbetrachtungen zeigen, daß in A (Abb. 19) die Co_2As_2 -Ringe praktisch keine Spannung aufweisen, weswegen der Struktur A der Vorzug zu geben ist. Die Struktur C ist weniger wahrscheinlich, da dann die Bande bei 2025 cm^{-1} (Tab. 23) nur mit geringer Intensität und langwellig verschoben beobachtet werden sollte [110, 111].

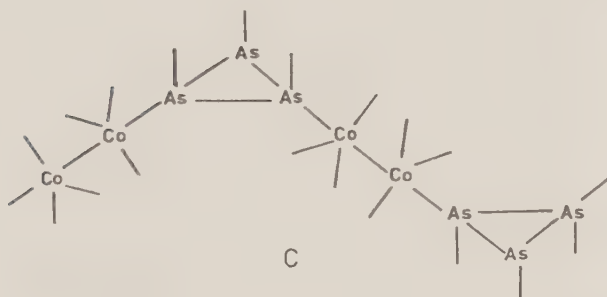
Die Festkörper-IR-Spektren der braunen, unlöslichen Komplexe $\{[\text{Ir}(\text{CO})(\text{THF})\text{Cl}]_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_2\}$ (22) und $\{[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_9\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_7\}$ (23) finden sich mit den Zuordnungen aller Ligandenbanden in Tab. 24 zusammengestellt. Bei 22 beobachtet man weiterhin zwei CO-Valenzschwingungen bei 2015 und 1507 cm^{-1} . Das Auftreten nur einer $\nu(\text{CO})$ -Bande (2015 cm^{-1}) in Bereich endständiger CO-Gruppen deutet darauf hin, daß Iridiummonocarbonyl-Koordinationspolyeder in 22 vorliegen und, daß diese nicht miteinander koppeln. Die Lage oberhalb 2000 cm^{-1} ist charakteristisch für Monocar-



A



B



C

Abb. 19: Strukturvorschläge für $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (21). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden das organische Gerüst des Arsenkäfigs und teilweise auch die CO-Gruppen (C) weggelassen.

Tab. 24. IR-Banden (cm^{-1}) von $[\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{THF})\text{Cl}\}_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_2]$ ($\underline{\underline{22}}$) und $[\{\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}\}_9\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_7]$ ($\underline{\underline{23}}$)

Zuordnung		<u>22</u>	<u>23</u>
		KBr	KBr
$\nu(\text{CH})$	<u>1</u>	2950 s-m	2950 Sch]
	C_8H_{12}		2940 s-m]
	<u>1</u> + C_8H_{12} + THF	2915 s-m	2910 s-m
	<u>1</u>	2850 s-m	2858 s-m
	C_8H_{12}		2830 s
$\nu(\text{CO})$		2015 m-st, br	
$\nu(>\text{C}=\text{O}-)$		1507 s-m	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	C_8H_{12}		1485 s
$\delta(\text{CH}_2)$	C_8H_{12}		1465 s
	C_8H_{12}		1447 s-m
	<u>1</u>	1445 s-m	1442 s-m
	<u>1</u> + C_8H_{12}	1420 s	1423 s-m
	<u>1</u>	1390 s-m	1396 s-m
$\omega(\text{CH})$	C_8H_{12}		1325 s-m
	C_8H_{12}		1300 s
$\delta(\text{CCH})$	<u>1</u>	1258 s	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	C_8H_{12}		1243 s
$\delta(\text{CCH}_2)$	<u>1</u>	1215 s	1217 s
$\omega(\text{CH})$	C_8H_{12}		1212 s
			1190 s
			1185 s
$\delta(\text{CCH}_3)$	<u>1</u>	1160 s-m, br	1150 s-m
			1140 m

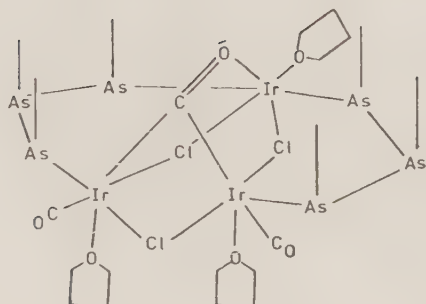
Fortsetzung der Tab. 24 nächste Seite

Tab. 24. Fortsetzung

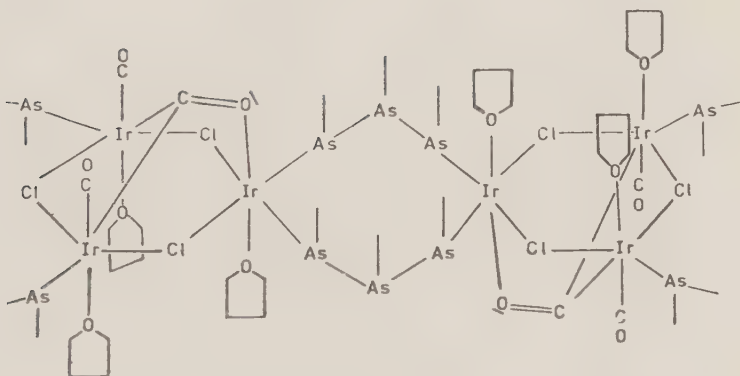
Zuordnung		<u>22</u>	<u>23</u>
		KBr	KBr
ω (CH)	C_8H_{12}		1086 s
ν (CC)	<u>1</u>		1059 s-m
ν (CC)/ ν (-C-O-) THF		1055 m, br	}
ν (CC)	<u>1</u>	1030 Sch	
ν (CC)	<u>1</u>	1018 ss	
ω (CH)	C_8H_{12}		995 s
			965 s
ν (CC)/ ν (-C-O-) THF		925 br	
ω (CH)	C_8H_{12}		908 s-m
			859 s
			840 s
			830 s-m
δ (AsCH)	<u>1</u>	815 m-st	810 Sch
			802 m
ρ (CH)	C_8H_{12}		780 s-m
δ (AsCH)	<u>1</u>	750 s-m, br	760 s-m
			745 s
ρ (CH)	C_8H_{12}		692 s
			665 s
δ (IrCO)		550 s a)	
ν (IrClIr)		320 s (?)	310 m
		295 s	293 s-m
		275 s	275 s-m
		260 s	

Abkürzungen: wie in Tab. 2. a) 22 in Nujol suspendiert.

bonylgruppen, die an Iridium(III) koordiniert sind [115]. Nur selten absorbieren kationische Iridium(I)-monocarbonyl-Komplexe oberhalb 2000 cm^{-1} [116, 117]. Dementsprechend ist anzunehmen, daß 18 oxidativ an Iridium(I) addiert wurde und 22 die Struktur A oder B (Abb. 20) zukommt, wenn auch eine Struktur C (Abb. 20) nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Lage und Intensität der Bande bei 1507 cm^{-1} sind charakteristisch für $\mu_3(\eta^2\text{C}\eta^1\text{O})$ -gebundenes Kohlenmonoxid [118 - 120]. Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen A und B einerseits und C andererseits (Abb. 20) an Hand des Auftretens von $\nu(\text{IrClIr})$ -Banden kann nicht zweifelsfrei getroffen werden, da diese Banden allgemein nur mit geringer Intensität auftreten [z.B.: $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$, $\nu(\text{IrClIr})$: 305 Sch, 295 s-m, 265 s-m (cm^{-1})] und für 22 in diesem Bereich auch noch schwache Banden des Liganden 18 zu erwarten sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei 23, jedoch sind die im Bereich um 300 cm^{-1} auftretenden Banden deutlich intensiver (Tab. 24). Bemerkenswert erscheint, daß endständige und Brücken-(IrCl)-Valenzschwingungen im nahezu gleichen Bereich absorbieren [121] (z.B.: $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{p-Toluidin}$: $\nu(\text{IrCl})$: 300 s-m cm^{-1}). Für 23 wird die in Abb. 21 wiedergegebene Struktur vorgeschlagen. Modellbetrachtungen zeigen, daß alle für 22 und 23 vorgeschlagenen Strukturen spannungsfrei realisierbar sind.



A



B

Abb. 20: Strukturvorschläge für $[\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{THF})\text{Cl}\}_3 - \{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_2]$ (22), Fortsetzung: nächste Seite.

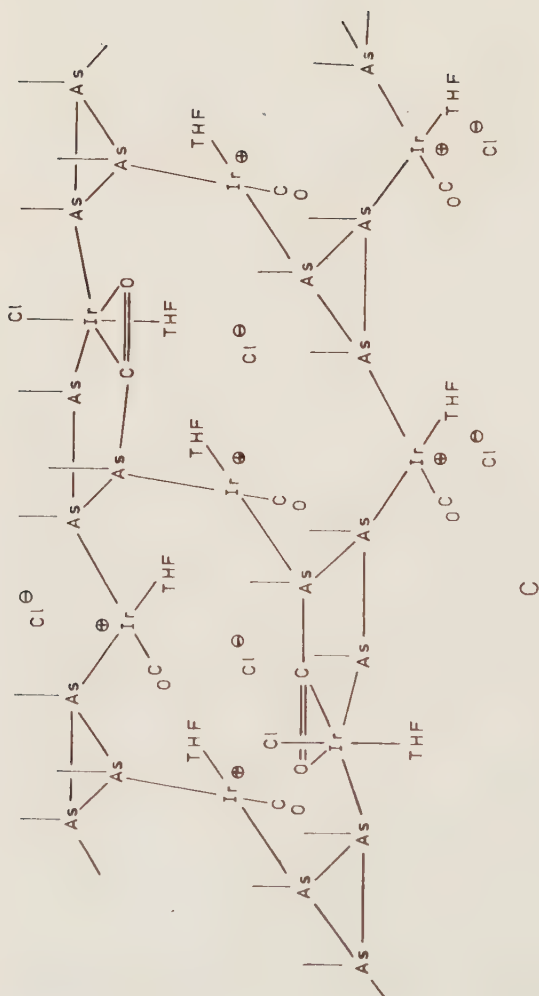
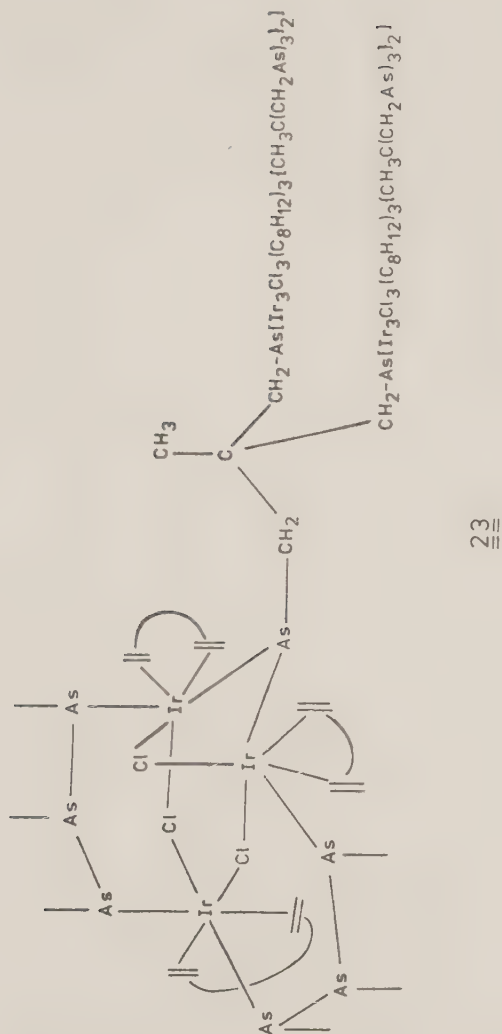


Abb. 20: Fortsetzung.



23

Abb. 21: Strukturvorschlag für $[\{\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}\}_9\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_7] (2\bar{3}: \parallel \text{---} \parallel =$
 C_8H_{12} , Cyclooctadien-1,5).

Der Komplex 24a zeigt im festen und gelösten Zustand im IR-Spektrum zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 25). Dabei geht 24a in CH_2Cl_2 in 24b über. Da somit nachgewiesen ist, daß die zweite $\nu(\text{CO})$ -Bande nicht durch Kristalleffekte bedingt ist, werden, in Einklang mit den analytischen Zusammensetzungen und den geringen Löslichkeiten für 24a, b dimere Strukturen angenommen. Da 24a, b weiterhin keine Leitfähigkeiten zeigen, kann die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden oberhalb 2000 cm^{-1} nicht durch kationisches Iridium(I) verursacht werden. Es ist vielmehr anzunehmen, daß durch oxidative Addition von 18 an Iridium(I) entstandenes Iridium(III) vorliegt. Da sich die Intensitätsverhältnisse der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR- und Raman-Spektrum von 24a umkehren, liegt die Vermutung nahe, daß die Struktur ein Inversionszentrum aufweist (Abb. 22). Jedoch scheinen deutliche Abweichungen von der idealen Punktsymmetrie C_i gegeben zu sein, da das Alternativverbot nicht mehr streng gilt. Diese Abweichungen scheinen speziell bei 24b, wegen der Angleichung der Intensitäten, stark zu sein. Im Festzustand dürften die dimeren Einheiten von 24a durch THF verknüpft bzw. verbrückt sein.

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (25) läßt sich weniger durch sein IR-Spektrum, das auch den THF-Gehalt belegt (Tab. 25), charakterisieren, als vielmehr durch sein, einem dimeren Bau entsprechenden Molekulargewicht und dem $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -FFT-Spektrum. Letzteres zeigt in Übereinstimmung mit den Strukturen A und B (Abb. 23) entsprechend zwei chemisch äquivalenten P-Atomen nur ein Signal bei $\delta = -29,3\text{ ppm}$ (negativer Wert bei Tieffeldverschiebung; externer Standard

Tab. 25. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) von $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (24a), $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (24b) und $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (25)

Zuordnung	<u>24a</u>	<u>24b</u>	<u>25</u>		
	IR (KBr)	Ra (fest)	IR (CH ₂ Cl ₂)	IR (KBr)	IR (KBr)
$\nu(\text{CO})$ (A_g)	2035 m	2025 s-m	2040 Sch]	2015 m-st	
(A_u)	2010 sst	1998 s	2020 s]	1995 sst	
$\delta(\text{CH}_2)$ [CH ₂ Cl ₂]				1265 m	
$\nu(\text{CC})/\nu(-\text{C}-\text{O}-)$ [THF]	1075 m-st				1065 s-m
$\nu(\text{CC})/\nu(-\text{C}-\text{O}-)$ [THF]	910 m				935 s
$\rho(\text{CH}_2)$ [CH ₂ Cl ₂]				900 s-m	
				810 m	
$\delta(\text{IrCO})$	565 m			560 s-m, br	
	555 m				

Abkürzungen: wie in Tab. 2.

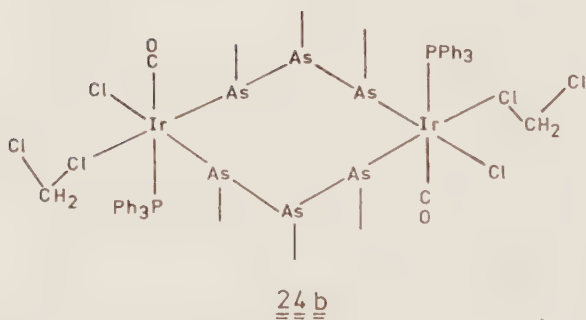
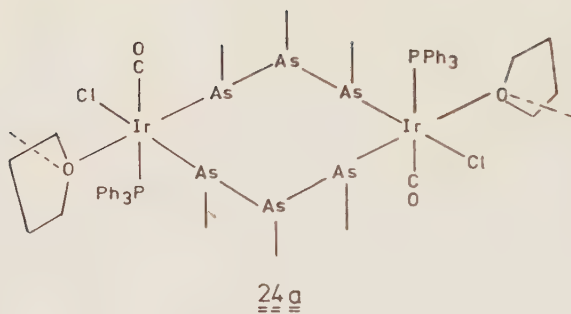


Abb. 22: Strukturvorschläge für $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (24a) und $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (24b). Das organische Käfiggerüst wurde jeweils aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

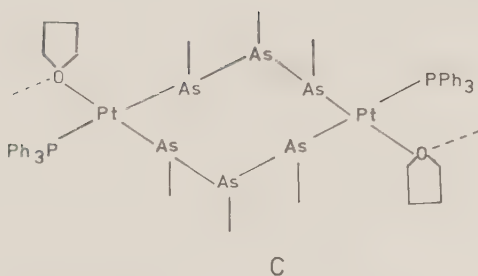
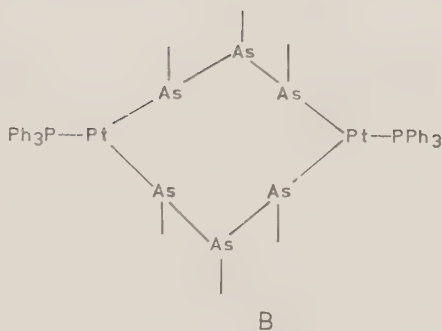
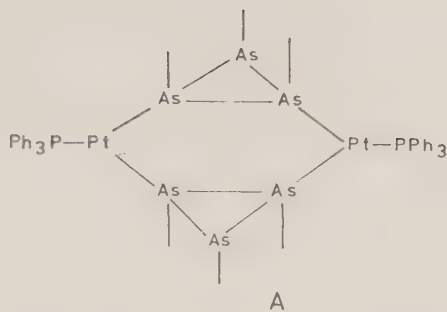


Abb. 23: Mögliche Strukturen von 25 im gelösten und festen Zustand. Das organische Gerüst der Arsenkäfige wurde der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

85-proz. H_3PO_4). Allerdings ist wegen der geringen Lösungseigenschaften von 25 nur dieses Hauptsignal mit geringer Intensität zu beobachten. Das durch ^{195}Pt -Kopplungen (33,7%) bedingte Dublett geht im Rauschuntergrund unter. Die Lage des ^{31}P -Signals entspricht in etwa dem von PPh_3 in $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ [122]. Dementsprechend sind für das gelöste 25 die Strukturen A [mit $\text{Pt}(\text{O})$] und B [mit $\text{Pt}(\text{II})$] (Abb. 23) möglich. Im Festzustand dürften die dimeren Einheiten von 25 durch THF verbrückt sein (Abb. 23: C).

Die Verbindungen 19 - 25 ließen sich im Direkteinlaß des Massenspektrometers nicht unzersetzt verdampfen, so daß mit Ausnahme von 19 keine auswertbaren Massenspektren erhalten werden konnten. Für 19 findet man lediglich das Molekülion des Liganden 18 und seine Bruchstückionen mit schwacher Intensität. Ruthenium- und CO-haltige Bruchstückionen wurden, sieht man von dem Sekundärion As_4CO ($m/e = 328$) ab, in Einklang mit der polymeren Struktur nicht beobachtet. Für die Aufnahme von FD-Massenspektren zeigten sich alle Verbindungen als zu wenig löslich.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der gereinigte Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt unter 10 ppm wurde mit Molekularsieb (Porengröße 400 pm; Fa. Merck, Darmstadt) und P_4O_{10} nachgetrocknet.

Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre mit seitlich angesetzten Hähnen. Alle sonstigen Arbeitsgefäße wie Fritten, Kolben etc. waren ebenfalls mit Hähnen versehen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff wurden die Arbeitsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Lithiumalanat bzw. Molekularsieb) und N_2 -gesättigt.

C, H und N wurden mikroanalytisch bestimmt. Die Chlor-Bestimmung erfolgte nach der Methode von Schöniger. Die Phosphor-, Arsen- und Kobaltanalysen wurden in Laboratorien für Mikroanalytik (Fa. Dornis u. Kolbe, Mülheim/Ruhr und Dr. Pascher, Bonn) durchgeführt.

Alle Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

2. Bemerkungen zu den Messungen

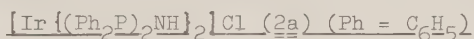
Zur Durchführung der Messungen und zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte verwendet: Leitfähigkeitsmessungen: LF 39 der Fa. WTW Weilheim.- Relative Molmassebestimmungen: Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer.- Thermogravimetrie: Simultan Thermoanalyse Modell 429 der Fa. Netsch Gerätebau GmbH, Selb.- IR-Spektren: Beckman IR 12 und IR 7 Doppelstrahlspektrometer, Zeiss IR Spektralphotometer IMR 16.- FIR-Spektren: Beckman Fourier IR 720 A Spektrometer.- Raman-Spektren: Cary 82 der Fa. Varian mit Kryptonlaser (Erregerlinie 647,1 nm) bzw. Argonlaser (Erregerlinie 514,5 nm) der Fa. Spectra Physics.- ^1H -NMR-Spektren: JEOL JNMS-C-60 HL-Spektrometer.- ^{31}P -NMR-Spektren (als externer Standard diente NH_4PF_6 in CD_3OD bzw. 85-proz. Phosphorsäure. Die Verschiebungen der mit NH_4PF_6 als externem Standard vermessenen Verbindungen wurden auf 85-proz. Phosphorsäure umgerechnet): JEOL JNM-PS-100 MHz mit Fourier Pulseinheit und Rechner (Nicolet-Rechner Typ 1080 und Rechner TI 980 A von Texas Instruments).- Massenspektren: Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) der Fa. Varian MAT (70 eV).

3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (1) [19], $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ (10a) [42], $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Ph}$ (10b) [11], $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$ [24], $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ [59], $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ [123] und $(\text{SCN})_2$ [124] wurden nach Literaturmethoden dargestellt. Die Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (18) erfolgte, wie in der Literatur beschrieben [125], ebenso die von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ [126]. Die Verbindungen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, K_2PtCl_4 und $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden von den Firmen Ventron GmbH, Karlsruhe und Merck, Darmstadt erworben.

4. Beschreibung der Versuche

4.1 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']iridium(I)-chlorid



Zu einer Lösung von 380 mg (0,57 mmol) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ in Benzol läßt man unter Rühren 983 mg (2,55 mmol) 1, gelöst in 60 ml Benzol, zutropfen. Nachdem ca. die Hälfte der Lösung zugegeben ist, beginnt sich ein orange-roter Niederschlag zu bilden. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h unter leichtem Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten saugt man ab (G 4), wäscht mit 20 ml Benzol und zweimal mit je 5 ml Petrolether nach und trocknet im Hochvak. 2a ist in Methanol und Ethanol löslich, weniger gut löslich in CH_2Cl_2 und in THF, Benzol, Diethylether, Petrolether, CCl_4 und CHCl_3 unlöslich. Ausb. 58%. Schmp.: 276 °C (Zers.).

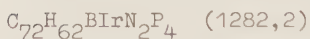


Ber. C 57,74 H 4,24 N 2,81

Gef. C 56,94 H 4,38 N 2,56

4.2 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P'] iridium(I)-tetra-
phenylborat [Ir{(Ph₂P)₂NH}₂]₂BPh₄ (2b) (Ph : C₆H₅)

Zu einer Lösung von 300 mg (0,30 mmol) 2a in 60 ml CH₃OH gibt man unter Umrühren 170,9 mg (0,50 mmol) NaBPh₄ zu. Die Lösung trübt sich und ein gelb-oranger Niederschlag scheidet sich ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch ca. 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man den Niederschlag ab (G 3), wäscht zweimal mit je 10 ml CH₃OH und schließlich mit 20 ml Petrolether nach und trocknet im Hochvak. 2b ist in Aceton, CH₂Cl₂ und CHCl₃ löslich, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. 74%. Schmp. 280 °C (Zers.).



Ber. C 67,45 H 4,87 N 2,19

Gef. C 67,54 H 4,89 N 2,37

1.3. Carbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)amin-1,1'-]iridium(I)-chlorid $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}(\text{PhC}_6\text{H}_5)$

a) In eine Lösung von 300 mg (0,30 mmol) 2a in 60 ml CH_3OH leitet man ca. 10 min. getrocknetes Kohlenmonoxid. Hierbei schlägt die Farbe sofort von Rotorange nach Hellgelb um. Die Lösung wird anschließend mit 20 ml Petroläther und 15 ml Diethylether versetzt. Beim Stehen bilden sich hellgelbe Kristalle 3a. Ausb. ca. 30%.

b) Zu einer Lösung von 1153 mg (1,84 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})-(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ in 150 ml Benzol läßt man eine Lösung von 1930,5 mg (5 mmol) 1 in 100 ml Benzol zutropfen. Es scheidet sich aus der zunächst hellgelben Lösung ein flockiger, gelber Niederschlag ab. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt (G 3). Zur Reinigung wird die Substanz in 50 ml CH_3OH gelöst, mit ca. 25 ml Petrolether und ca. 10 ml Diethylether versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Lösung hellgelbe, nadelförmige Kristalle von 3a ab, die abgesaugt, mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 34% nach Umkristallisieren.

c) Zu einer Lösung von 850 mg (2,18 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})_2-(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$ in 60 ml THF wird eine Lösung von 1950 mg (5,05 mmol) 1 in 40 ml THF langsam zugegeben. Nachdem

etwa die Hälfte des Liganden zugetropft ist, fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren erfolgt die Reinigung wie unter b) angegeben. 3a ist löslich in Alkoholen, unlöslich in Aceton, Diethylether, Petrolether, Benzol und THF. Schmp. ab 280 °C (Zers.).



Ber. C 57,34 H 4,12 N 2,73 P 12,07

Gef. C 57,21 H 3,95 N 2,68 P 11,94

4.4 Carbonyl-bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']iridium(I)-hexafluorophosphat [Ir(CO){(Ph₂P)₂NH}₂]₂PF₆·(3b) (Ph = C₆H₅)

Zu einer Lösung von 119 mg (0,12 mmol) 3a in 30 ml CH₃OH werden 103 mg (0,6 mmol) festes NH₄PF₆ zugegeben. Die Lösung wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 15 ml Petrolether und ca. 5 ml Diethylether. Es bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag. Zur Reinigung wird dieser in ca. 25 ml Aceton gelöst. Auf Zugabe von ca. 15 ml Petrolether und 5 ml Diethylether fallen allmählich hellgelbe Kristalle von 3b aus. Sie sind in Aceton löslich, in allen anderen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich bzw. unlöslich. Ausb. ca. 46%. Schmp. 234 - 236 °C.



Ber. C 51,81 H 3,73 N 2,47 P 13,63

Gef. C 51,72 H 3,80 N 2,55 P 13,58

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 ; innerer Standard TMS): $\delta = 2,88$ (m, 2 H); 7,53 (m, 40 H).

4.5 Bis[bis(diphenylphosphino)-N-deuteroamin-
-P,P']-iridium(II)-chlorid $[\text{Ir}(\text{Cl})\{(\text{Ph}_2\text{F}_2\text{H})_2\}]_2$ (4)
(Ph = C₆H₅)

145 mg (0,14 mmol) 3a werden in ca. 5 ml CH_3OD aufgenommen. Man rührt die Lösung mehrere Stunden bei Raumtemperatur und zieht anschließend das Lösungsmittel ab. Dieser Vorgang wird ein zweites Mal zur vollständigen Umsetzung wiederholt. Anschließend wird der gelbe Rückstand im Hochvak. getrocknet.

4.6 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di-sauerstoff-
iridium(II)-chlorid $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{F}_2\text{H})_2\}]_2$ (5)
(Ph = C₆H₅)

In eine konzentrierte Lösung von 420 mg (0,42 mmol) 2a in 80 ml Ethanol wird getrockneter Sauerstoff eingeleitet. Die Farbe der Lösung schlägt schnell von Gelb-orange nach Farblos um. Nach ca. 10 min. ist die Reaktion beendet. Dann überschichtet man mit Petrolether (ca. 20 ml) und läßt bei Raumtemperatur 1 - 2 Tage stehen. Es bilden sich farblose Kristalle, die im Hochvak.

getrocknet werden. 5 ist in Alkoholen gut löslich, in allen anderen Lösungsmitteln mäßig bzw. unlöslich.

Ausb. 35%. Schmp. $>350^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{ClIrN}_2\text{O}_2\text{P}_4$ (1030,4)

Ber. C 55,95 H 4,11 N 2,72

Gef. C 55,56 H 4,34 N 2,44

4.7 Bis [bis(diphenylphosphino)amin-P,P']- η^2 -kohlenstoff-
disulfid-iridium(III)-chlorid $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-}$
 $\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (6) (Ph = C_6H_5)

150 mg (0,15 mmol) 2a werden in 20 ml CS_2 gegeben. Zur vollständigen Auflösung von 2a werden noch ca. 5 ml CH_3OH zugetropft. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen überschichtet man vorsichtig mit 5 - 10 ml Petrolether und 10 ml Diethylether und kühlt die Lösung auf ca. -20°C . Nach einigen Tagen bilden sich orange-gelbe Kristalle, die über eine Fritte abgesaugt, zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. 6 ist nur in Alkoholen löslich. Ausb. 33%. Schmp. 283°C .

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{ClIrN}_2\text{P}_4\text{S}_2$ (1074,6)

Ber. C 54,77 H 3,94 N 2,61

Gef. C 54,62 H 3,94 N 2,57

4.8 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-diiodo-iridium(III)-chlorid $[\text{Ir(I)}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2\text{Cl}](7)$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

450 mg (0,45 mmol) 2a werden in 60 ml CH_2Cl_2 gegeben, wobei sich 2a nur zum Teil löst. Unter Rühren werden dann 115 mg (0,45 mmol) festes I_2 zugegeben. Es tritt ein Farbumschlag von Ziegelrot nach Hellgelb ein, gleichzeitig gehen alle ungelösten Stoffe in Lösung. Man rührt noch 1 h, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet, der durch wenig überschüssiges I_2 bräunlich durchsetzt ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 15 ml kaltem CH_3OH suspendiert. Dann saugt man ab (G 4), wäscht mit 5 ml kaltem CH_3OH und dann mit 10 ml Diethylether und trocknet im Hochvak. 7 ist in Methanol schlecht löslich, in allen anderen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. ca. 48%. Schmp. $> 330^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{ClI}_2\text{IrN}_2\text{P}_4$ (1252,2)

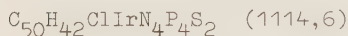
Ber. C 46,04 H 3,38 N 2,24

Gef. C 46,29 H 3,67 N 2,28

4.9 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-P,P']-di-thiocyanatiridium(III)-chlorid $[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2\text{Cl}](8)$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zu einer Lösung von 1 mmol $(\text{SCN})_2$ in 40 ml Benzol und 2 - 3 ml Ethanol [124] werden bei $0 - 5^\circ\text{C}$ innerhalb von 10 min. 180 mg (0,18 mmol) 2a, gelöst in 40 ml CH_3OH ,

zugetropft und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt die Lösung auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein, überschichtet mit 10 ml Petrolether und 10 ml Diethylether. Nach längerem Stehen bei -20°C (ca. 2 Tage) bilden sich farblose Kristalle, die nach dem Absaugen mit wenig Petrolether gewaschen werden. Man trocknet im Hochvak. 8 ist in Methanol und Ethanol löslich, unlöslich in THF, Benzol, Diethylether, Petrolether und CH_2Cl_2 . Ausb. ca. 30%. Schmp. ab 335°C .



Ber. C 53,88 H 3,80 N 5,03

Gef. C 53,97 H 3,85 N 5,14

4.10 Bis[bis(diphenylphosphino)amin-F,F']-platin(II)-dichlorid $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2](\text{Cl}_2)_2$ (Ph = C_6H_5)

415 mg (1,2 mmol) K_2PtCl_4 und 990 mg (2,57 mmol) 1 werden in ein Schlenkrohr gegeben und dann 25 ml H_2O und 35 ml CHCl_3 zugesetzt. Man erwärmt ca. 30 min. und rührt dann noch ca. 12 h bei Raumtemperatur. Hierbei bildet sich ein feiner rötlich-weißer Niederschlag. Die wässrige Phase wird abgehoben und das Chloroform im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird weitere 2 h in 30 ml Benzol gerührt. Dann saugt man über eine Fritte ab, wäscht zweimal mit 15 ml H_2O , sowie mit 20 ml Petrolether und trocknet im Hochvak. 9 wird aus CH_3OH /Petrolether/Diethylether umkristallisiert. 9 ist in Alkoholen

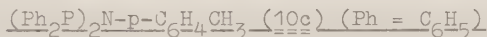
und CH_2Cl_2 löslich, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer bzw. unlöslich. Ausb. nach dem Umkristallisieren ca. 25%. Schmp. $223 - 225^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}$ (1036,8)

Ber. C 55,61 H 4,08 N 2,70

Gef. C 55,72 H 4,54 N 3,21

4.11 N,N-Bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin



Zu einer Lösung von 7,3 g (0,068 mol) $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ in 160 ml Diethylether gibt man 16 g (0,158 mol) Triethylamin, welches zuvor über einem Molekularsieb (300 pm) getrocknet wurde. Unter Rühren und Eiskühlung werden 30 g (0,136 mol) Diphenylchlorphosphin, gelöst in 80 ml Diethylether, langsam zugetropft. Es beginnt sich ein farbloser Niederschlag zu bilden. Nachdem noch mehrere Stunden bei Raumtemp. gerührt wurde, zieht man das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mehrmals mit Wasser (3 x 50 ml) und anschließend gründlich mit Methanol (2 x 30 ml) nach und trocknet im Hochvak. Ausb. 17,1 g (53%). Schmp. 119°C .

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ (475,5)

Ber. C 78,20 H 5,72 N 2,95

Gef. C 78,42 H 5,86 N 2,72

4.12 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol (1/1) $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (11a) (Ph = C_6H_5)

Zu einer Lösung von 120 mg (0,18 mmol) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ in 30 ml Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 340 mg (0,85 mmol) 10a in 20 ml Benzol zu. Anschließend erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Hierbei beginnt orange-rotes 11a auszufallen. Nach dem Abkühlen rührt man zur Vervollständigung der Reaktion noch 5 h bei Raumtemp. und saugt 11a über eine Fritte (G 3) ab, wäscht zweimal mit 15 ml Benzol und trocknet im Hochvak. Das orange 11a ist in Alkoholen, CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut löslich, unlöslich in C_6H_6 , THF, Petrolether, Diethylether und CCl_4 . Ausb. 290 mg (73%). Schmp. 164 °C (Zers.).



Ber. C 60,89 H 4,75 N 2,54

Gef. C 60,90 H 4,59 N 2,38

Thermogravimetrie: 1 C_6H_6

4.13 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Tetrahydrofuran (1/1) $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (11a') (Ph = C_6H_5)

Wird die Umsetzung von $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ mit 10a in THF durchgeführt, so erhält man den THF-Komplex 11a'. Ausb. 68%. Schmp. 265 °C (Zers.).

$C_{54}H_{54}ClIrN_2OP_4$ (1098,6)

Ber. C 59,04 H 4,96 N 2,55

Gef. C 60,07 H 5,06 N 2,63

Thermogravimetrie: 1 THF

4.14 Bis [N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P'] iri-
dium(I)-chlorid-Methanol (1/3) $[Ir\{(Ph_2P)_2NCH_3\}_2]Cl \cdot$
3 CH_3OH (11a) (Ph = C_6H_5)

11a wird in wenig Methanol gelöst, anschließend mit Petrolether überschichtet. Es kristallisiert nach 1 Tag bei $-20^\circ C$ orange-gelbes 11a aus. Ausb. 54%. Schmp. $164^\circ C$.

$C_{53}H_{58}ClIrN_2O_3P_4$ (1122,6)

Ber. C 56,71 H 5,21 N 2,49

Gef. C 56,80 H 4,92 N 2,66

Thermogravimetrie: 3 CH_3OH

4.15 Bis [N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P'] iri-
dium(I)-chlorid-Benzol (1/1) $[Ir\{(Ph_2P)_2NPh\}_2]Cl \cdot$
 C_6H_6 (11b) (Ph = C_6H_5)

1670 mg (2,49 mmol) $[(\mu-Cl)Ir(C_8H_{12})]_2$ werden in 80 ml Benzol gelöst. Hierzu tropft man eine Lösung von 3,14 g (6,78 mmol) 10b in 40 ml Benzol. Es fällt oranges 11b aus. Nach beendeter Zugabe erhitzt man ca. 1 h unter Rück-

fluß. Nach dem Abkühlen wird 11b abgesaugt (G 3), dreimal mit 30 ml Benzol gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 4,89 g (80%). Schmp. 226 °C.

$C_{66}H_{56}ClIrN_2P_4$ (1228,7)

Ber. C 64,52 H 4,59 N 2,27

Gef. C 63,29 H 4,47 N 2,28

Thermogravimetrie: 1 C_6H_6

4.16 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Tetrahydrofuran (1/1) [Ir{(Ph₂P)₂-NPh)₂]Cl · C₄H₈O (11b') (Ph = C₆H₅)

Wird die Umsetzung von $[(\mu-Cl)Ir(C_8H_{12})]_2$ mit 10b in THF durchgeführt, so erhält man 11b'. Ausb. 74%. Schmp. 303 - 305 °C.

$C_{64}H_{58}ClIrN_2OP_4$ (1222,7)

Ber. C 62,87 H 4,78 N 2,29

Gef. C 62,03 H 4,88 N 1,77

Thermogravimetrie: 1 THF

4.17 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol (1/3) [Ir{(Ph₂P)₂-N-p-C₆H₄CH₃]₂]Cl · 3 C₆H₆ (11c) (Ph = C₆H₅)

a) Zu 900 mg (1,34 mmol) $[(\mu-Cl)Ir(C_8H_{12})]_2$ gelöst in 60 ml Benzol gibt man eine Lösung von 2,615 g (5,5 mmol)

10c in 50 ml Benzol und erwärmt 30 min. unter leichtem Rückfluß. Es fällt oranges 11c aus, das abgesaugt (G 4), dreimal mit 10 ml Benzol gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 2,84 g (75%).

b) Zu 1,17 g (2,97 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$, gelöst in 80 ml Benzol, gibt man eine Lösung von 3,57 g (7,5 mmol) 10c in 40 ml Benzol und erwärmt 1 h unter Rückfluß. Unter CO-Entwicklung scheidet sich oranges 11c ab, das nach dem Erkalten abgesaugt (G 4), dreimal mit 10 ml Benzol gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 2,65 g (70%). Schmp. 277 °C.

$\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{ClIrN}_2\text{P}_4$ (1413,0)

Ber. C 68,00 H 5,14 N 1,98

Gef. C 67,21 H 5,26 N 2,00

Thermogravimetrie: 3 C_6H_6

4.18 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{BPh}_4$
(12a) (Ph = C_6H_5)

Zu 552,3 mg (0,5 mmol) 11a [bzw. 549,2 mg (0,5 mmol) 11a', oder 561,3 mg (0,5 mmol) 11a''] gibt man portionsweise 683,6 mg (2 mmol) festes NaBPh_4 . Es bildet sich jeweils sofort ein flockiger Niederschlag. Wenn alles NaBPh_4 zugegeben ist, erhitzt man ca. 1/2 h unter Rückfluß, läßt erkalten und saugt über eine Fritte (G 3) ab.

12c wäscht man dreimal mit 10 - 15 ml CH₃OH und trocknet im Hochvak. Ausb. 563 mg (83%). Schmp. 272 - 274 °C.

C₇₄H₆₆BIrN₂P₄ (1310,3)

Ber. C 67,84 H 5,08 N 2,14

Gef. C 68,22 H 5,11 N 1,93 (aus 11a)

C 67,95 H 5,17 N 2,09 (aus 11a')

C 68,36 H 5,08 N 1,81 (aus 11a'')

4.19 Bis [N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat [Ir ((Ph₂P)₂NPh)₂]BPh₄ - (12b) (Ph = C₆H₅)

575,3 mg (0,5 mmol) 11b [bzw. 611,4 mg (0,5 mmol) 11b'], gelöst in 50 ml CH₃OH, werden jeweils mit 2 mmol NaBPh₄ wie für 12a beschrieben zur Reaktion gebracht. Ausb. 610 mg (85%). Schmp. 266 °C.

C₈₄H₇₀BIrN₂P₄ (1434,4)

Ber. C 70,34 H 4,92 N 1,95

Gef. C 70,25 H 4,95 N 1,95 (aus 11b)

C 69,54 H 5,07 N 1,62 (aus 11b')

4.20 Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzylamin-
P,P']iridium(I)-tetraphenylborat [Ir{(Ph₂P)₂N-
p-C₆H₄CH₃}]₂BPh₄ (12c) (Ph = C₆H₅)

706,6 mg (0,5 mmol) 11c in 50 ml CH₃OH werden mit
2 mmol NaBPh₄ wie für 12a beschrieben umgesetzt. Ausb.
585 mg (80%). Schmp. 288 °C.

C₈₆H₇₄BIrN₂P₄ (1462,5)

Ber. C 70,63 H 5,10 N 1,92

Gef. C 70,41 H 5,04 N 1,89

4.21 Carbonyl-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-
P,P']iridium(I)-chlorid [Ir(CO){(Ph₂P)₂NCH₃}]₂Cl
(13a) (Ph = C₆H₅)

a) In eine Lösung von 400 mg (0,36 mmol) 11a in 40 ml
CH₂Cl₂ leitet man Kohlenmonoxid, welches über Molekular-
sieb getrocknet wurde. Die Lösung färbt sich schnell
hellgelb. Nach ca. 10 min. ist die Reaktion beendet. Das
Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand im Hoch-
vak. getrocknet.

b) Zu einer Lösung von 390,8 mg (1 mmol) Ir(CO)₂(p-CH₃-
C₆H₄NH₂)Cl in 50 ml Benzol tropft man 920 mg (2,30 mmol)
10a, gelöst in 40 ml Benzol. Nachdem etwa die Hälfte des
10a zugegeben wurde, beginnt sich ein gelber Niederschlag
zu bilden. Nach beendeter Zugabe von 10a erhitzt man die

Reaktionsmischung noch ca. 1/2 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird abgesaugt (G 3) und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 875 mg (83%). Schmp. 188 - 190 °C.

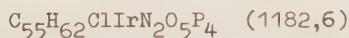


Ber. C 58,09 H 4,40 N 2,66

Gef. C 57,97 H 4,39 N 2,62

4.22 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P'] iridium(I)-chlorid-Methanol (1/4) [Ir(CO)-{(Ph₂P)₂NCH₃}]₂Cl · 4 CH₃OH (13a') (Ph = C₆H₅)

Wird 13a in wenig Methanol gelöst und mit Petrolether, Diethylether (1/1) überschichtet, so erhält man 13a'. Ausb. 57%. Schmp. 192 - 194 °C.



Ber. C 55,86 H 5,29 N 2,37

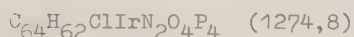
Gef. C 55,82 H 5,15 N 2,39

Thermogravimetrie: 4 CH₃OH

4.23 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P'] iridium(I)-chlorid-Methanol (1/3) [Ir(CO)-{(Ph₂P)₂NPh}]₂Cl · 3 CH₃OH (13b) (Ph = C₆H₅)

In eine Lösung von 450 mg (0,39 mmol) 11b in 40 ml CH₃OH leitet man Kohlenmonoxid, welches über Molekularsieb (400 pm) getrocknet wurde. Die Farbe der Lösung

schlägt hierbei von Orange nach Hellgelb um. Dann engt man auf das halbe Volumen ein, überschichtet mit 10 ml Petrolether und 5 ml Diethylether. Nach längerem Stehen bildet sich feinkristallines, gelbes 13b, das abgesaugt (G 3) und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 199 mg (40%). Schmp. 157 °C.



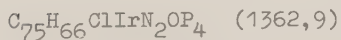
Ber. C 60,30 H 4,90 N 2,20

Gef. C 60,71 H 4,49 N 2,28

Thermogravimetrie: 3 CH₃OH

4.24 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methyl-
benzolamin-P,P'] iridium(I)-chlorid-Benzol (1/2)
[Ir(CO){(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}]₂Cl · 2 C₆H₆. (13c)
(Ph = C₆H₅)

Zu 250 mg (0,32 mmol) Ir(CO)(PPh₃)₂Cl, gelöst in 30 ml Benzol, tropft man unter Rühren 350 mg (0,74 mmol) 10c gelöst in 20 ml Benzol, und erwärmt anschließend unter leichtem Rückfluß. Allmählich fällt gelbes 13c aus, das nach 1 stündigem Abkühlen abgesaugt wird (G 3). Man wäscht zweimal mit je 10 ml Benzol und trocknet im Hochvak. Ausb. 392 mg (90%). Schmp. 172 °C.



Ber. C 66,10 H 4,88 N 2,06

Gef. C 66,11 H 4,91 N 1,95

Thermogravimetrie: 2 C₆H₆

4.25 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P'] iridium(I)-tetraphenylborat [Ir(CO){((Ph₂P)₂-NCH₃)₂]BPh₄ (14a) (Ph = C₆H₅)

527,3 mg (0,5 mmol) 13a [bzw. 590,3 mg (0,5 mmol) 13a'] werden in 50 ml CH₃OH gelöst und mit 683,6 mg (2 mmol) NaBPh₄ wie für 12a beschrieben umgesetzt. Ausb. 569 mg (85%). Schmp. 206 °C.

C₇₅H₆₆BIrN₂OP₄ (1338,3)

Ber. C 67,31 H 4,97 N 2,09

Gef. C 67,84 H 5,40 N 2,08 (aus 13a)

C 67,87 H 5,16 N 1,83 (aus 13a')

4.26 Carbonyl-bis [N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P'] iridium(I)-tetraphenylborat [Ir(CO){((Ph₂P)₂-NPh)₂]BPh₄ (14b) (Ph = C₆H₅)

Man löst 637,4 mg (0,5 mmol) 13b in 50 ml CH₃OH. Zu dieser Lösung gibt man anschließend portionsweise 683,6 mg (2 mmol) festes NaBPh₄ und erhitzt 30 min. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene gelbe 14b ab, wäscht dreimal mit 10 ml CH₃OH und trocknet im Hochvak. Ausb. 512 mg (70%). Schmp. ab 155 °C (Zers.).

C₈₅H₇₀BIrN₂OP₄ (1462,4)

Ber. C 69,81 H 4,83 N 1,92

Gef. C 69,85 H 4,85 N 1,87

4.27 Carbonyl-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methyl-
benzolamin-P,P'] iridium(I)-tetraphenylborat [Ir(CO)-
{(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃]₂]BPh₄ (13c) (Ph = C₆H₅)

a) Man löst 681 mg (0,5 mmol) 13c in 50 ml CH₃OH und setzt es mit 683,6 mg (2 mmol) NaBPh₄ wie für 12a beschrieben um. Ausb. 596 mg (80%).

b) In eine Lösung von 350 mg (0,26 mmol) 11c in 30 ml CH₃OH leitet man ca. 10 min. CO, welches über Molekularsieb getrocknet wurde und fällt anschließend mit NaBPh₄. Das entstandene gelbe 14c wird abgesaugt, zweimal mit 10 ml CH₃OH gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 329,5 mg (85%). Schmp. 150 °C.

C₈₇H₇₄BIrN₂OP₄ (1490,5)

Ber. C 70,11 H 5,00 N 1,88

Gef. C 69,55 H 4,98 N 1,78

4.28 cis-Dihydrido-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-me-
thylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-chlorid-Dichlor-
methan (1/1) cis-[Ir(H)₂{(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃]₂]Cl ·
CH₂Cl₂ (15a) (Ph = C₆H₅)

In eine Lösung von 450 mg (0,32 mmol) 11c in 40 ml CH₂Cl₂ leitet man ca. 10 min. getrockneten Wasserstoff (Molekularsieb, 400 pm). Die Farbe schlägt schnell von Rotorange nach Farblos um. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den festen Rückstand in wenig CH₂Cl₂ auf und überschichtet mit 10 ml Petrolether und

5 ml Diethylether. Es fällt gelblich weißes 15a aus, das abfiltriert (G 3) und nach Waschen mit zweimal 10 ml Diethylether im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. nach Umkristallisieren ca. 45%. Schmp. 286 - 290 °C.



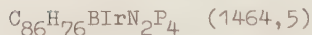
Ber. C 59,79 H 4,62 N 2,21

Gef. C 60,40 H 4,79 N 2,09

Thermogravimetrie: 1 CH_2Cl_2

4.29 cis-Dihydrido-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-tetraphenylborat
cis-[Ir(H)₂{(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}]₂BFh₄ (15b) (Ph =
C₆H₅)

In eine Lösung von 600 mg (0,43 mmol) 11c in 50 ml CH_2Cl_2 wird zunächst, wie für 15a beschrieben, H_2 eingeleitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH_3OH gelöst und die Lösung sofort mit festem NaBPh_4 versetzt. Es fällt weißes 15b aus, das abgesaugt (G 3) und zweimal, um überschüssiges NaBPh_4 zu entfernen, mit je 10 ml CH_3OH gewaschen wird. Dann trocknet man im Hochvak. Ausb. ca. 80%. Schmp. 244 - 246 °C.



Ber. C 70,53 H 5,23 N 1,91

Gef. C 70,45 H 5,34 N 1,89

4.30 trans-Dihydrido-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-
4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-chlorid-Di-
chlormethan (2/1) trans-[Ir(H)₂[(Ph₂P)₂N-P-C₆H₄-
CH₃]₂]Cl · 0,5 CH₂Cl₂ (16a) (Ph = C₆H₅)

a) In eine Lösung von 400 mg (0,28 mmol) 11c in 40 ml CH₂Cl₂ leitet man wie bei 15a getrockneten Wasserstoff. Anschließend erwärmt man 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen engt man die Lösung auf ca. 10 ml ein, überschichtet sie mit ca. 10 ml Petrolether und 5 ml Diethylether. Es fällt weißes 16a aus, das abfiltriert (G 3), mit zweimal 10 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. ca. 48%.

b) Eine Lösung von 570 mg (0,40 mmol) 11c in 60 ml CH₃OH wird 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Hierbei tritt allmählich Entfärbung der Lösung ein. Zur vollständigen Entfärbung leitet man anschließend noch ca. 10 min. getrockneten Sauerstoff durch die Lösung. Danach zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt in ca. 20 ml CH₂Cl₂ auf und isoliert 16a wie unter a) beschrieben. Ausb. ca. 55%. Schmp. 239 °C.

C₆₂H₅₆ClIrN₂P₄ · 0,5 CH₂Cl₂ (1223,2)

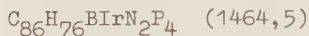
Ber. C 61,37 H 4,70 N 2,29

Gef. C 60,79 H 4,86 N 2,30

Thermogravimetrie: 0,5 CH₂Cl₂

4.31 trans-Dihydrido-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-tetraphenylborat trans-[Ir(H)₂{(Ph₂P)₂N-P-C₆H₄CH₃]₂]BPh₄ (16b)
(Ph = C₆H₅)

611,6 mg (0,5 mmol) 16a werden in 40 ml CH₃OH gelöst. Dann gibt man 683,6 mg (2 mmol) festes NaBPh₄ portionsweise zu, isoliert den gebildeten farblosen Niederschlag in einer Fritte (G 3), wäscht zweimal mit je 10 ml CH₃OH nach und trocknet im Hochvak. Ausb. ca. 80%. Schmp. 265 °C.



Ber. C 70,53 H 5,23 N 1,91

Gef. C 70,38 H 5,21 N 1,85

4.32 Hydrido-chloro-bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin-P,P'] iridium(III)-tetraphenylborat [Ir(H)(Cl){(Ph₂P)₂N-P-C₆H₄CH₃]₂]BPh₄ (17b) (Ph = C₆H₅)

In eine Lösung von 350 mg (0,25 mmol) 11c in 30 ml CH₃OH wird 3 min. getrocknetes HCl-Gas eingeleitet. Hierbei erwärmt sich die Lösung und es tritt sofortige Entfärbung ein. Nach Zugabe von festem NaBPh₄ [342 mg (1 mmol)] fällt blaßgelbes flockiges 17b aus. Man wäscht zweimal mit jeweils 10 ml CH₃OH und trocknet im Hochvak. Ausb. ca. 75%. Schmp. 282 °C.

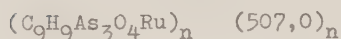


Ber. C 68,91 H 5,04 N 1,87

Gef. C 69,22 H 5,06 N 1,82

4.33 $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (19)

192 mg (0,3 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 294 mg (1 mmol) 18 werden in 60 ml THF gelöst. Die Lösung wird 5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sie sich dunkelrot bis braun färbt. Anschließend läßt man abkühlen. Beim Stehen (2 Tage) bildet sich allmählich flockiges, dunkelbraunes 19, das abgesaugt (G 4), dreimal mit 10 ml THF gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. ca. 65%. Schmp. $> 320^\circ\text{C}$. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

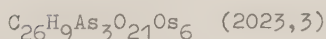


Ber. C 21,32 H 1,79 As 44,33

Gef. C 21,35 H 1,51 As 45,03

4.34 $\text{Os}_6(\text{CO})_{21}\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (20)

300 mg (0,335 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{CH}_3\text{CN}$ werden in 45 ml CH_2Cl_2 gelöst. Diese Lösung läßt man langsam innerhalb von 3 h zu einer gekühlten Lösung (-20°C ; Eis/Kochsalz-Mischung) von 147 mg (0,5 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (18) in 30 ml CH_2Cl_2 tropfen. Gegen Ende der Zugabe beginnt ziegelrotes 20 auszufallen. Man rührt die Lösung noch ca. 10 h bei Raumtemperatur, saugt ab (G 3), wäscht zweimal mit 10 ml CH_2Cl_2 und trocknet im Hochvak. 20 ist in THF mäßig löslich, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. 34%. Schmp. $> 300^\circ\text{C}$.



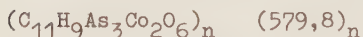
Ber. C 15,44 H 0,45 As 11,11

Gef. C 15,89 H 0,40 As 10,90

11,75

4.35 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_n$ (21)

Zu einer Lösung von 245 mg (0,72 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 50 ml THF läßt man eine Lösung von 421,3 mg (1,45 mmol) 18 in THF (25 ml) unter Rühren zutropfen. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 8 h bei Raumtemperatur. Hierbei hat die Lösung eine tief dunkelrote Farbe angenommen. Anschließend engt man auf 20 ml ein und versetzt mit Petrol-
ether. Es bildet sich schwarzes 21, das abgesaugt, dreimal mit 10 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Die völlig unlösliche Verbindung wird in einer Ausb. von 58% erhalten. Schmp. $>300^\circ\text{C}$.



Ber. C 22,79 H 1,57 As 38,76 Co 20,33

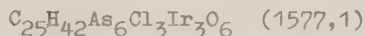
Gef. C 22,73 H 2,19 As 39,38 Co 20,50

4.36 $[\{\text{Ir}(\text{CO})(\text{THF})\text{Cl}\}_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}_2]_n$ (22)

Zu einer Lösung von 133,2 mg (0,34 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})_2-$
(p-Toluidin)Cl in 30 ml THF läßt man unter Rühren eine Lösung von 102 mg (0,34 mmol) 18 zutropfen, wobei so-
gleich rotbraunes 22 auszufallen beginnt. Man rührt wei-
tere 8 h, saugt ab (G 4), wäscht zweimal mit 10 ml THF

nach und trocknet im Hochvak. Die Verbindung zeigt sich in allen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. 72%. Schmp.

>300 °C.



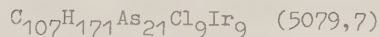
Ber. C 19,11 H 2,69 As 28,61

Gef. C 19,19 H 2,58 As 28,30

Thermogravimetrie: 3 THF



Man läßt eine Lösung von 110 mg (0,37 mmol) 18 in 20 ml THF zu einer Lösung von 124 mg (0,185 mmol) $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ in 30 ml THF zutropfen. Die Farbe schlägt sofort nach dunkelrot um und es beginnt sich braunrotes 23 abzuscheiden. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt man den Niederschlag absitzen, saugt das überstehende Lösungsmittel an und wäscht zweimal unter Dekantieren mit je 10 ml Petrolether nach. Dann filtriert man 23 ab, wäscht nochmals mit 10 ml Petrolether und trocknet im Hochvak. 23 ist eine völlig unlösliche Verbindung. Ausb. 66%. Schmp. >300 °C.



Ber. C 25,30 H 3,39 As 30,97 Cl 6,28

Gef. C 25,43 H 3,45 As 30,20 Cl 6,88

4.38 $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (24a)

446 mg (0,572 mmol) $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ und 112 mg (0,381 mmol) 18 werden in 60 ml THF gelöst und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Hierbei bildet sich gelblich-braunes 24a, das abgesaugt, zweimal mit 10 ml THF gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. 24a ist in CH_2Cl_2 nur mäßig löslich, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. 72% (bezogen auf 18) Schmp. $>300^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{As}_6\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (1695,8)

Ber. C 36,83 H 3,33 Cl 4,18

Gef. C 36,27 H 3,37 Cl 4,77

Thermogravimetrie: 1 THF

Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 20°C): $\nu = 18348,6 \text{ l mol}^{-1}$, keine Leitfähigkeit.

4.39 $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (24b)

100 mg (0,059 mmol) 24a werden mit 80 ml CH_2Cl_2 versetzt, wobei sich 24a teilweise löst. Die Lösung wird 2 h unter leichtem Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Anschließend wird 24b im Hochvak. getrocknet. Ausb. quantitativ. Schmp. $>300^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{As}_6\text{Cl}_6\text{Ir}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (1793,6)

Ber. C 33,48 H 2,92 As 25,06 Cl 11,86

Gef. C 33,64 H 3,52 As 24,90 Cl 11,39

Thermogravimetrie: 2 CH_2Cl_2

4.40 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (25)

265 mg (0,270 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ und 80 mg (0,272 mmol) 18 werden in 40 ml THF gelöst und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man auf 15 ml ein und versetzt mit Petrolether. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit 10 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak getrocknet. Das braune 25 ist in CH_2Cl_2 mäßig löslich. Ausb. ca. 55%. Schmp. $> 320^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{As}_6\text{Pt}_2\text{OP}_2$ (1574,6)

Ber. C 38,14 H 3,59 As 28,55

Gef. C 39,30 H 3,20 As 28,63

28,40

Thermogravimetrie: 1 THF

Molmasse osmometr. in CH_2Cl_2 : 1448.

Literaturverzeichnis

- 1 G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie u. D. S. Payne,
J. Chem. Soc. 1964, 1543.
- 2 D. S. Payne, J. A. A. Mokuolu u. J. C. Speakman,
Chem. Commun. 1965, 599.
- 3 D. S. Payne u. A. P. Walker, J. Chem. Soc. C 1966,
498.
- 4 R. J. Haines u. A. L. DuPreez, J. Organomet. Chem. 21,
181 (1970).
- 5 H. Vahrenkamp und W. Ehrl, Angew. Chem. 83, 937 (1971);
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 862 (1971).
- 6 R. J. Haines u. A. L. DuPreez, Inorg. Chem. 11, 330
(1972).
- 7 J. A. A. Mokuolu, D. S. Payne u. J. C. Speakman,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1443.
- 8 J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 28b,
310 (1973).
- 9 J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zoubek u. G. Thiele,
Z. Naturforsch. 32b, 1271 (1977).
- 10 P. W. Lednor, W. Beck, H. G. Fick u. H. Zippel, Chem.
Ber. 111, 615 (1978); P. W. Lednor, W. Beck u. H. G.
Fick, J. Organomet. Chem. 113, C 19 (1976).
- 11 W. Seidel u. M. Alexiew, Z. Anorg. Allg. Chem. 438,
68 (1978).

- 12 H. Schmidbaur, A. A. M. Aly u. U. Schubert, Angew. Chem. 90, 905 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 846 (1978).
- 13 H. Schmidbaur, F. E. Wagner u. A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. 112, 496 (1979).
- 14 J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer u. G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 45 (1980).
- 15 U. Schubert, D. Neugebauer u. A. A. M. Aly, Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 217 (1980).
- 16 J. Ellermann u. M. Lietz, Z. Naturforsch. 35b, 64 (1980).
- 17 R. B. King, Acc. Chem. Res. 13, 243 (1980).
- 18 O. Schmitz-DuMont, B. Ross u. H. Klieber, Angew. Chem. 79, 869 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 875 (1967).
- 19 H. Nöth u. L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 225 (1967).
- 20 M. Lietz, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1977).
- 21 J. Ellermann, E. F. Hohenberger u. M. Lietz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22 J. Ellermann u. L. Mader, Z. Naturforsch. 35b, 307 (1980).
- 23 S. N. Vinogradov u. R. H. Linnel, Hydrogen Bonding, van Nordstrand Reinhold Company 1971, S. 73.

- 24 W. Hieber u. V. Frey, Chem. Ber. 99, 2607 (1966).
- 25 W. Hieber u. R. Kummer, Chem. Ber. 100, 148 (1967).
- 26 A. R. Sanger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1971.
- 27 S. Doronzo u. V. D. Bianco, Inorg. Chem. 11, 466 (1972).
- 28 K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Aufl., S. 297, John Wiley and Sons 1978.
- 29 L. Vaska u. D. L. Catone, J. Am. Chem. Soc. 88, 5324 (1966).
- 30 J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele u. G. Zoubek, Z. Naturforsch. 33b, 1386 (1978).
- 31 I. S. Butler u. A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
- 32 P. V. Yaneff, Coord. Chem. Rev. 23, 183 (1977).
- 33 H. Le Bozec, P. Dixneuf, N. J. Taylor u. A. J. Carty, J. Organomet. Chem. 135, C 29 (1977).
- 34 H. Werner, K. Leonhard u. Ch. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
- 35 R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen u. W. N. Mills, Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971).
- 36 G. P. McQuillan u. I. A. Oxton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1460.

- 37 F. Faraone u. S. Sergi, J. Organomet. Chem. 112,
201 (1976).
- 38 A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun. 1971, 232.
- 39 J. S. Miller u. K. G. Coulton, J. Am. Chem. Soc. 97,
1067 (1975).
- 40 P. S. Pregosin u. R. W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of
Transition Metal Phosphine Complexes in NMR Basic
Principles and Progress (Grundlagen und Fortschritte);
Editors: P. Diehl, E. Fluck u. R. Kosfeld, S. 123,
Springer Verlag Berlin 1979.
- 41 Loc. cit. [40], S. 95.
- 42 R. Keat, J. Chem. Soc. A 1970, 1795.
- 43 R. J. Cross, T. H. Green u. R. Keat, J. Chem. Soc.,
Dalton Trans. 1976, 1424.
- 44 D. F. Clemens, M. L. Caspar, D. Rosenthal u. R. Pe-
lusio, Inorg. Chem. 9, 960 (1970).
- 45 J. Ellermann u. L. Mader, Spectrochim. Acta, 37 A, 449
(1981).
- 46 D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. 1956, 1350.
- 47 J. Ellermann, H. Gäbelein u. W. Ullrich, Z. Anorg. Allg.
Chem. 416, 117 (1975).
- 48 S. D. Ross, Inorganic Infrared and Raman Spectra,
McGraw Hill London 1972, S. 221.

- 49 H. J. Becher, Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren, Ferienkurs in Freudenstadt 1963, S. 60.
- 50 R. R. Randle u. D. H. Whiffen, Molecular Spectroscopy, S. 111, Institute of Petroleum, London 1955.
- 51 J. Ellermann, K. Geibel, L. Mader u. M. Moll, Chem. Ber. 114, 2322 (1981).
- 52 L. H. Pignolet, D. H. Doughty, S. C. Nowicki u. A. L. Casalnuovo, Inorg. Chem. 19, 2172 (1980).
- 53 J. T. Mague u. E. J. Davis, Inorg. Chem. 16, 131 (1977).
- 54 A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, Inorg. Chem. 12, 1983 (1973).
- 55 A. P. Ginsberg in R. L. Carlin "Transition Metal Chemistry", Vol. I, S. 111, Arnold, London 1965.
- 56 M. L. H. Green u. D. J. Jones, Adv. Inorg. Chem. Radio Chem. 7, 115 (1965).
- 57 L. Malatesta, Helv. Chim. Acta, Alfred Werner Communication Volume 1967, 147.
- 58 L. Vaska u. J. W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc. 83, 756 (1961).
- 59 L. Vaska u. J. W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc. 83, 2784 (1961).
- 60 L. Vaska u. J. W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc. 84, 4989 (1962).

- 61 A. J. Deeming u. B. I. Shaw, J. Chem. Soc. A 1968, 1887; 1969, 1128; 1970, 3356.
- 62 S. D. Ibekwe u. K. A. Taylor, J. Chem. Soc. A 1970, 1.
- 63 W. M. Bedford u. G. Rouschias, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2531.
- 64 M. J. Hopkinson u. J. F. Nixon, J. Organomet. Chem. 148, 201 (1978).
- 65 J. Ellermann, L. Mader u. K. Geibel, Z. Naturforsch. 36b, 571 (1981).
- 66 Loc. cit. [55], S. 133.
- 67 J. P. Jesson in E. L. Muettertides, "Transition Metal Hydrides", Marcel Dekker, New York, S. 141.
- 68 Loc. cit. [67], S. 130.
- 69 F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson u. E. L. Muettertides, J. Am. Chem. Soc. 92, 1068 (1970).
- 70 P. Meakin, E. L. Muettertides u. J. P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. 95, 75 (1973).
- 71 H. Friebolin, NMR-Spektroskopie, S. 77, Verlag Chemie-Physik Verlag, Weinheim/Bergstraße 1974.
- 72 Loc. cit. [67], S. 135.
- 73 L. R. Smith u. J. L. Mills, J. Organomet. Chem. 84, 1 (1975).
- 74 B. O. West in A. L. Rheingold, Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, S. 409, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1977.

- 75 K. Hedberg, E. W. Hughes u. J. Waser, Acta Crystallogr. 14, 369 (1961).
- 76 A. Tschach u. V. Kiesel, J. Prakt. Chem. 313, 259 (1971).
- 77 P. S. Elmes, S. Middleton u. B. O. West, Aust. J. Chem. 23, 1559 (1970) und die dort zit. Lit.
- 78 J. H. Burns u. J. Waser, J. Am. Chem. Soc. 79, 859 (1957).
- 79 E. Wells, R. C. Fergusson, J. G. Hallet u. L. K. Peterson, Canad. J. Chem. 46, 2733 (1968).
- 80 J. Ellermann u. H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 601 (1974).
- 81 P. S. Elmes, P. Leverett u. B. O. West, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 747.
- 82 P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd u. B. O. West, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 953.
- 83 P. S. Elmes u. B. O. West, J. Organomet. Chem. 32, 365 (1971).
- 84 B. M. Gatehouse, Chem. Commun. 1969, 948.
- 85 J. Ellermann u. H. Schössner, J. Organomet. Chem. 118, C 69 (1976).
- 86 J. Ellermann, H. A. Lindner u. H. Gäbelein, J. Organomet. Chem. 172, 39 (1979).
- 87 P. Hoffmann u. J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 88 A. A. Arduini, A. A. Bahsoun, J. A. Osborn u. Ch. Voelker, Angew. Chem. 92, 1058 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 12 (1980).

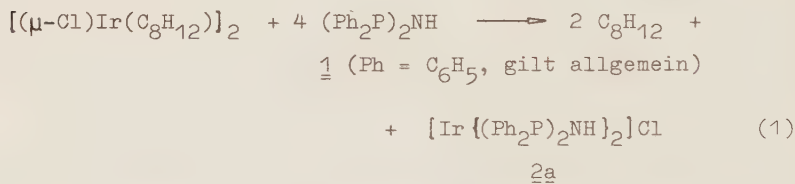
- 89 J. Ellermann u. L. Mader, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (1981).
- 90 B. F. G. Johnson, J. Lewis u. D. Pippard, J. Organomet. Chem. 145, C 4 (1978).
- 91 G. Süß-Fink, Z. Naturforsch. 35b, 454 (1980).
- 92 S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. P. Mani u. A. K. Shrimal, Inorg. Chim. Acta 15, 249 (1975).
- 93 A. J. Poe u. M. V. Twigg, Inorg. Chem. 13, 2982 (1974).
- 94 E. Roland u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 113, 1799 (1980).
- 95 D. R. Fahey u. J. E. Mahan, J. Am. Chem. Soc. 98, 4499 (1976).
- 96 D. M. Blake u. C. J. Nyman, Chem. Commun. 1969, 483.
- 97 N. J. Taylor, P. C. Chieh u. A. J. Carty, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 448.
- 98 B. F. G. Johnson, J. Lewis u. M. V. Twigg, J. Organomet. Chem. 67, C 75 (1974).
- 99 B. F. G. Johnson, J. Lewis u. M. V. Twigg, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1876.
- 100 F. L'Eplattenier u. F. Calderazzo, Inorg. Chem. 7, 1290 (1968).
- 101 S. K. Malik u. A. Poe, Inorg. Chem. 17, 1484 (1978).
- 102 J. D. Cotton, S. A. R. Knox u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1968, 2758.
- 103 C. W. Bradford, W. van Bronswyk, R. J. H. Clark u. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. A 1968, 2456.

- 104 F. L'Eplattenier u. F. Calderazzo, Inorg. Chem. 6,
2092 (1967).
- 105 J. R. Moss u. W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. 23,
C 47 (1970).
- 106 C. W. Bradford, W. van Bronswijk, R. J. H. Clark u.
R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. A 1970, 2889.
- 107 A. J. Deeming, R. E. Kimber u. M. Underhill, J. Chem.
Soc., Dalton Trans. 1973, 2589.
- 108 A. J. Deeming, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, J. Chem.
Soc. A 1970, 897.
- 109 J. P. Crow u. W. R. Cullen, Inorg. Chem. 10, 1529 (1971).
- 110 J. Ellermann u. N. Geheeb, Z. Naturforsch. 30b, 566
(1975).
- 111 A. R. Manning, J. Chem. Soc. A 1968, 1135.
- 112 J. Newman u. A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans.
1972, 241.
- 113 H. Krohberger, H. Behrens u. J. Ellermann, J. Organomet.
Chem. 46, 139 (1972).
- 114 M. Pankowski u. M. Bigorgne, C. R. Acad. Sc. Paris,
Serie C, 264, 1382 (1967).
- 115 C. A. Reed u. W. R. Roper, J. Chem. Soc., Dalton Trans.
1973, 1370.
- 116 L. Vaska u. J. Peone jr., Angew. Chem. 83, 497 (1971);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 511 (1971).

- 117 C. A. Reed u. W. R. Roper, J. Chem. Soc., Dalton Trans.
1973, 1365.
- 118 A. A. Pasynskii, Y. V. Skripkin, I. L. Eremenko, V. T.
Kalinnikov, G. G. Aleksandrov, V. G. Andrianov u. Y. T.
Struchkov, J. Organomet. Chem. 165, 49 (1979).
- 119 R. R. Hitch, S. K. Gondal u. C. T. Sears, Chem. Commun.
1971, 777.
- 120 G. Faschinetti, G. Floriani, F. Marchetti u. S. Merlino,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 522.
- 121 J. R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic
and Coordination Compounds, S. 169, Plenum Press, New
York 1971.
- 122 C. A. Tolman, W. C. Seidel u. D. H. Gerlach, J. Am.
Chem. Soc. 94, 2669 (1972).
- 123 J. L. Herde, J. C. Lambert u. C. V. Senoff, Inorg.
Synth. 15, 18 (1974).
- 124 H. B. Kuhnen, J. Organomet. Chem. 105, 357 (1976).
- 125 G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner u. J. Ellermann,
Angew. Chem. 90, 133 (1978); Angew. Chem. Int. Ed.
Engl. 17, 135 (1978).
- 126 R. Ugo, F. Cariati u. G. La Monica, Inorg. Synth. 11,
105 (1968).

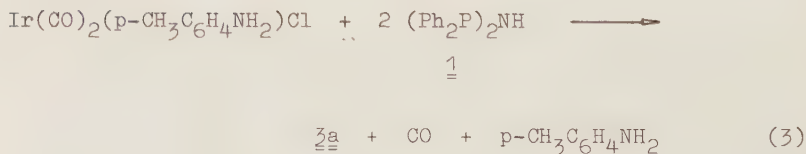
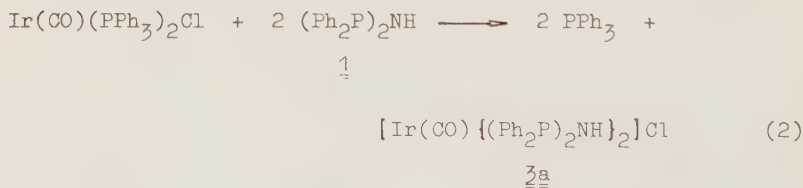
ZUSAMMENFASSUNG

Bis(diphenylphosphino)amin $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ (1) ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, gilt allgemein) reagiert mit $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ im Molverhältnis 4:1 zum quadratisch-planaren Komplex $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (2a) [Gl. (1)].



Durch Umsetzung von 2a mit NaBPh_4 erhält man $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{BPh}_4$ (2b).

Mit Kohlenmonoxid reagiert 2a zu $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ (3a). Der Komplex 3a wird auch durch Reaktion von 1 mit $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ und $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$ erhalten [Gln. (2 u. 3)].

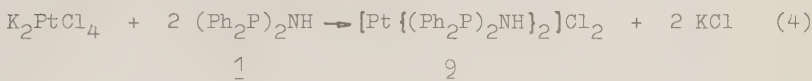


Durch Metathese mit NH_4PF_6 läßt sich in $\underline{3a}$ das Cl^- gegen PF_6^- austauschen und man erhält $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]^- \text{PF}_6^-$ ($\underline{3b}$).

Der N-Deutero-Komplex $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{ND}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{4}$) wird aus $\underline{3a}$ durch H/D-Austausch mit CH_3OD erhalten.

Oxidative Additionsreaktionen von O_2 , CS_2 , I_2 und $(\text{SCN})_2$ an $\underline{2a}$ führen zu den Komplexen $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{5}$), $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{6}$), $[\text{Ir}(\text{I})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{7}$) und $[\text{Ir}(\text{SCN})_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{8}$).

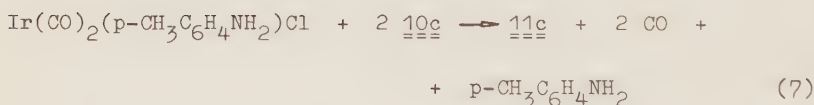
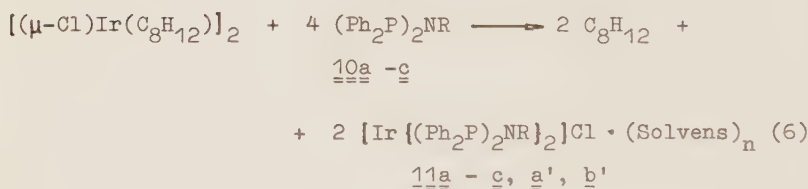
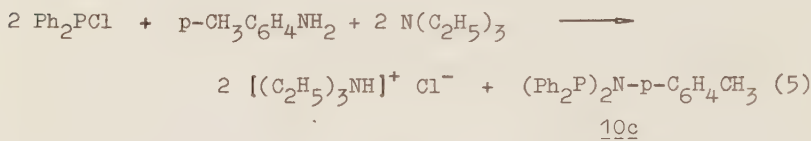
Weiterhin reagiert K_2PtCl_4 mit $\underline{1}$ zu $[\text{Pt}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}_2$ ($\underline{9}$) [Gl. (4)].



Bemerkenswert erscheint, daß die Chlorid-Komplexe $\underline{2a}$, $\underline{3a}$ und $\underline{4}$ - $\underline{8}$, wie aus den Schwingungsspektren folgt, im Festzustand jeweils über (N-H---Cl---H-N)- bzw. (N-D---Cl---D-N)-Brücken assoziiert sind. Lediglich bei $\underline{9}$ liegen "endständige" (N-H---Cl)-Brücken mit unterschiedlicher Bindungsfestigkeit vor.

Bis(diphenylphosphino)-methylamin $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$ ($\underline{10a}$), -phenylamin $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}$ ($\underline{10b}$) und das erstmals nach [Gl. (5)] dargestellte Bis(diphenylphosphino)-4-methylbenzolamin $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ($\underline{10c}$) reagieren mit $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ in Benzol zu den ionischen, quadratisch-planaren Solvatkomplexen $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_n$ ($\underline{11a} - \underline{c}$). In Tetrahydrofuran bilden $\underline{10a}$, $\underline{b}$ mit $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot \text{THF}$ ($\underline{11a'}$, $\underline{b'}$) [Gl. (6)]. Umkristal-

lisieren von 11a aus Methanol führt zu $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$ (11a"). 11c wird auch aus $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)\text{Cl}$ und 10c in Benzol erhalten [Gl. (7)].



<u>11</u>	<u>a</u>	<u>a'</u>	<u>a"</u>	<u>b</u>	<u>b'</u>	<u>c</u>
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ CH ₃
Solvens	C ₆ H ₆	THF	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	THF	C ₆ H ₆
n	1	1	3	1	1	3

Wie ³¹P- und ¹H-NMR-Daten ergeben, liegt 11a' in Dichlormethan als fünffach koordinierter, trigonal-bipyramidaler Komplex $[\text{Ir}(\text{THF})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl}$ vor. Für 11a" ist aufgrund der Schwingungs-, ³¹P-NMR- und ¹H-NMR-Spektren eine Struktur $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{OH})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]^+ [\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{Cl}\cdots\text{HOCH}_3]^-$ anzunehmen.

$\underline{11a} - \underline{c}, \underline{a'}, \underline{a''}, \underline{b'}$ setzen sich mit NaBPh_4 zu den solvatfreien, quadratisch-planaren Komplexen $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$ ($\underline{12a} - \underline{c}$) um.

$\underline{12}$	$\underline{a}$	$\underline{b}$	$\underline{c}$
R	H_2	C_6H_5	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Mit CO reagieren $\underline{11a}, \underline{b}$ zu den fünffach koordinierten Carbonylkomplexen $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl}$ ($\underline{13a}$) und $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{Solvens})_n$ ($\underline{13a'}, \underline{b}$), während $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ($\underline{13c}$) durch Reaktion von $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ und $\underline{10c}$ in Benzol erhalten wird.

$\underline{13}$	$\underline{a}$	$\underline{b'}$	$\underline{c}$	$\underline{c'}$
R	H_2	CH_3	C_6H_5	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
Solvens	---	CH_3OH	CH_3OH	C_6H_6
n	---	4	3	2

Durch Metathese von $\underline{13a}, \underline{a'}, \underline{b}, \underline{c}$ mit NaBPh_4 sind die solvatfreien Komplexe $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$ ($\underline{14a} - \underline{c}$) zugänglich.

$\underline{14}$	$\underline{a}$	$\underline{b}$	$\underline{c}$
R	H_2	C_6H_5	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

H₂ reagiert mit [Ir{(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]Cl • (C₆H₆)₃ (11c) in CH₂Cl₂ zu cis-[Ir(H)₂[(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]Cl • CH₂Cl₂ (15a). Umsetzung von 15a mit NaBPh₄ führt zu cis-[Ir(H)₂[(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]BPh₄ (15b). Wird 15a in CH₂Cl₂ unter Rückfluß erwärmt, so bildet sich trans-[Ir(H)₂[(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]Cl • 0,5 CH₂Cl₂ (16a), welches mit NaBPh₄ Metathese zu trans-[Ir(H)₂[(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]BPh₄ (16b) eingeht. 16a wird auch gebildet, wenn man 11c in Methanol bei Gegenwart von Sauerstoff unter Rückfluß erhitzt. Oxidative Addition von HCl an 11c und Reaktion mit NaBPh₄ ergibt trans-[Ir(H)(Cl){(Ph₂P)₂N-p-C₆H₄CH₃}₂]BPh₄ (17b).

Die Organoarsenkäfigverbindung 4-Methyl-1.2.6-triarsatricyclo[2.2.1.0^{2.6}]-heptan, CH₃C(CH₂As)₃, (18) reagiert mit Ru₃(CO)₁₂ zu der vermutlich polymeren Verbindung [Ru(CO)₄CH₃C(CH₂As)₃]_n (19), während mit Os₃(CO)₁₂ unter analogen Reaktionsbedingungen keine Reaktion beobachtet wird. Dagegen bildet Os₃(CO)₁₁CH₃CN bereits bei -20 °C mit 18 den Clusterkomplex Os₆(CO)₂₁CH₃C(CH₂As)₃ (20). Mit Dikobaltoctacarbonyl reagiert 18 zu [Co₂(CO)₆CH₃C(CH₂As)₃]_n (21).

Während 18 mit Ir(CO)₂(p-CH₃C₆H₄NH₂)Cl in THF ein [[Ir(CO)(THF)Cl]₃{CH₃C(CH₂As)₃}₂] (22) bildet, entsteht unter analogen Reaktionsbedingungen aus 18 und [(μ-Cl)-Ir(C₈H₁₂)]₂ die Verbindung [[Ir(C₈H₁₂)Cl]₉{CH₃C(CH₂As)₃}₇](C₈H₁₂ = Cyclooctadien-1,5) (23). 22 enthält ein μ₃-(η²C η¹O)-Kohlenmonoxid.

Mit $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ reagiert 18 in THF zu dem vermutlich dimeren Komplex $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (24a), der in CH_2Cl_2 in den Solvat-Komplex $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]_2$ (24b) übergeht.

Schließlich bildet 18 mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ in THF das dimere $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (25).

Die Komplexe 19 - 25 sind meist unlöslich oder wenig löslich. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß 18 mit den d^8 -, d^9 - und d^{10} -Elektronensystemen der VIIIb-Metalle allgemein oxidative Additionen eingeht.

Die neuen Verbindungen werden durch Elementaranalysen, Leitfähigkeitsmessungen, Thermogravimetrie und, soweit möglich, an Hand ihrer IR-, FIR-, Raman-, ^{31}P -PFT-NMR-, ^1H -NMR- und Massen-Spektren charakterisiert.

Lebenslauf

Leo Mader

geboren am 24. Dezember 1946 in Nordendorf/bei Augsburg
als Sohn des kaufmänn. Angestellten Wilhelm Mader und
seiner Ehefrau Afra Mader, geb. Berchtenbreiter.
Seit dem 26. März 1976 verheiratet mit Margitta Mader,
geb. Brenner. Ein Sohn, Martin, geb. am 12. Juni 1978.

Schulbildung und Studium:

1953 - 1957: Volksschule in Nordendorf

1957 - 1968: Peutingergymnasium in Augsburg
Reifezeugnis dieser Schule vom 23. Juli 1968

WS 1968/69: Studium der Allgem. Naturwissenschaften an
der Maximilian-Universität München

Ab SS 1969: Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg

Diplom-Chemiker-Vorprüfung am 18. Juli 1973

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 18. Februar 1977

Diplomarbeit von Juni 1976 bis Februar 1977:
"Iridium(I)-Komplexe mit den Liganden Bis(diphenylphos-
phino)amin und Bis(diphenylphosphino)methylamin"

Tätigkeiten:

1. Juli - 31. Dezember 1976: Studentische Hilfskraft am
Institut für Anorganische Chemie der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg

1. Januar - 28. Februar 1977: Studentische Hilfskraft bei
DFG-Forschungsvorhaben (Prof. Dr. J. Ellermann)

1. März 1977 - 31. März 1981: Wissenschaftlicher Mitarbeiter
bei DFG-Forschungsvorhaben (Prof. Dr. J. Eller-
mann)

15. Mai 1977 - 31. März 1981: Wissenschaftliche Hilfskraft
am Institut für Anorganische Chemie der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg

Ab 1. April 1981: Mitarbeiter bei der Sigri Elektrographit
GmbH, Meitingen.

